



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

ANALÝZA PROCESU MLETÍ SLÍNKOVÝCH MINERÁLŮ

ANALYSIS OF THE GRINDING PROCESS OF THE CLINKER MINERALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Michal Klapka

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Michal Klapka
Název	Analýza procesu mletí slínkových minerálů
Vedoucí práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2016
Datum odevzdání	26. 5. 2017

V Brně dne 30. 11. 2016

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

1. DUDA, H.W., Cement Data-book, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975
2. Wesselsky A., Jensen O.M.: Synthesis of pure Portland cement phases
3. Hewlett.P, Leas Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition.
4. Baláž. P., Mechanochemistry in Nanoscience and minerals engineering

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Práce se bude zabývat vlivem mlecího procesu na vlastnosti čistých fází Portlandského cementu. Cílem bude sledování vlivu mletí na krystalinitu a štěpnost synteticky připraveného Brownmilleritu.

Teoretická část:

Vyhodnotit dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v řešené problematice. Vyhodnotit dostupnou literaturu v oblasti melitelnosti slínekových minerálů a literaturu v oblasti XRD analýzy změn materiálu vyvolaných mletím.

Experimentální část:

- 1) Synteticky připravit čistý Brownmillerit metodou Wesselský - Jensen. Ověřit čistotu a krystalografickou strukturu připraveného minerálu pomocí XRD.
- 2) V případě úspěšné syntézy čisté fáze. Podrobit minerál mletí třemi technologiemi laboratorních mlýnů, a to v mokrému a suchém prostředí. Pomocí XRD vyhodnotit vliv délky mlecího procesu a vliv technologie na krystalinitu. Dále vyhodnotit štěpnost a vliv technologie na tvar zrn pomocí REM a laserové granulometrie.

Rozsah práce cca 40 - 50 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá optimalizací procesu výroby brownmilleritu za účelem syntézy jeho čisté fáze. Cílem je úspěšná příprava C4AF a následné mletí třemi technologickými procesy. Dále bude pomocí XRD – analýzy zkoumán vliv technologie mletí na krystalinitu čisté fáze brownmilleritu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Slinkové minerály, tetrakalciumaluminátferit, Wesselský – Jensen, mletí, planetový mlýn, vibrační diskový mlýn, McCrone, krystalit, krystalická mřížka, XRD, REM

ABSTRACT

The thesis deals with optimization of the process of creating pure brownmillerite phase. The goal is to successfully synthesize C4AF and then grind it using three different milling technologies. Using XRD – analysis to explore the influences of milling technologies on crystallinity of brownmillerite.

KEYWORDS

Clinker minerals, tetracalcium aluminate ferrite, Wesselsky – Jensen, milling, planetary mill, vibrating disk mill, McCrone Micronising mill, crystallinite, crystalline lattice, XRD analysis, SEM

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Michal Klapka *Analýza procesu mletí slínekových minerálů*. Brno, 2017. 48 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 26. 5. 2017

Michal Klapka

autor práce

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY VŠKP PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané bakalářské práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 26. 5. 2017

Michal Klapka

autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Karlovi Dvořákovi, PhD, za odborné a pedagogické vedení, dále všem zaměstnancům z ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomáhali.

Obsah

ÚVOD	8
CÍL PRÁCE	9
TEORETICKÁ ČÁST	10
1 Portlandský cement.....	10
2 Portlandský slínek.....	10
2.1 Mineralogické složení portlandského slínku	10
2.1.1 Trikalcium silikát.....	12
2.1.2 Dikalcium silikát.....	13
2.1.3 Trikalcium aluminát.....	14
2.1.4 Tetraalkalium aluminoferrit	14
2.1.5 Skelná fáze.....	15
2.1.6 Vedlejší složky.....	15
MgO	16
CaO	16
Alkalie.....	16
2.2 Chemické složení	17
3 Mletí.....	17
3.1 Energetická náročnost.....	18
3.1.1 Dle Rittigera.....	18
3.1.2 Dle Kick-Kirpičeva.....	18
3.2 Melitelnost slinkových minerálů	20
3.3 Mlecí zařízení	20
3.3.1 Planetový mlýn	20
3.3.2 Vibrační diskový mlýn.....	21
3.3.3 XRD-Mlýn McCrone.....	21

4 Krystalické látky	21
4.1 Krystalová mřížka	22
4.2 Krystalit	23
4.3 Krystalizace a růst krystalů	24
5 Rentgenová difrakční analýza	25
5.1 Difrakce rentgenového záření (sima)	25
5.2 Braggův zákon (DP)	26
5.3 Laueho rovnice (DP)	26
5.4 Prášková difrakční analýza	27
5.5 Nedostatky práškové difrakce	28
5.5.1 Překrývání difrakcí	28
5.5.2 Přednostní orientace	28
6 Výpočet velikosti krystalitů	29
6.1 Williamson-Hallův graf	30
6.2 Rietveldova metoda	31
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
1 Cíl experimentální části	32
2 Metodika a postup práce	32
3 Přístroje	36
4 Suroviny	36
5 Výsledky práce	38
5.1 Výsledky XRD	38
5.2 Výsledky výpočtu velikosti krystalů	41
6 Diskuze výsledků	46
7 Závěr	47
8 Zdroje	48

ÚVOD

Slíkových minerálů v portlandském cementu se vyskytuje okolo dvaceti, za hlavní však považujeme jen čtyři z nich. V jejich čisté formě se vyskytují jako alit ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), belit ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), trikalciumaluminát ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) a celit ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$).

V produkci cementu se oblast mletí považuje za druhý nejnáročnější energetický proces. Přes sto let se snažíme pochopit principy mletí a spousta poznatků byla již probádána, ale velká část zůstává stále neznámá. Je potřeba se nad touto problematikou podívat nejen z hlediska velikosti částic, ale i z hlediska dopadu mletí na samotnou mikrostrukturu jednotlivých minerálů.

CÍL PRÁCE

Teoretická část bakalářské práce je shrnutím poznatků z tuzemské a zahraniční literatury, zabývající se čistými slínkovými minerály, mletím a melitelností, krystalickou strukturou a krystalitů. Je zde řešena problematika struktury krystalitů pomocí XRD – analýzy a popsán výpočet velikosti krystalitů.

Experimentální část je zaměřena na syntézu čisté fáze brownmilleritu (C_4AF) a její následné mletí a zkoumání vlivu mletí na strukturu brownmilleritu pomocí rentgenové difrakční analýzy.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Portlandský cement

Portlandský cement patří mezi tzv. prášková hydraulická pojiva anorganického původu. Tato pojiva by se dala charakterizovat tím, že po smísení s vodou tuhnou, tvrdnou a dosahují určitých pevností, a to na vzduchu i ve vodě. Portlandský cement se skládá z pěti hlavních částí. Tyto části jsou triklacium silikát (C_3S , nebo-li alit), dikalcium silikát (C_2S , belit), trikalcium aluminát (C_3A), tetrakalcium aluminoferrit (C_4AF , brownmillerit) a síranová fáze (často jako sádrovec CSH_2). [1]

2 Portlandský slínek

Portlandský slínek je důležitou složkou při výrobě cementu. Jedná se o pálení jemně mleté surovinové moučky při teplotě $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do slinutí. Hlavní surovinou je vápenec ($CaCO_3$), u kterého je velmi důležitá čistota, jelikož ovlivňuje jeho reaktivitu. Čisté vápence a jejich velké krystaly vykazují malou reaktivitu, což vede k horšímu slinování a tím k větším energetickým nárokům.

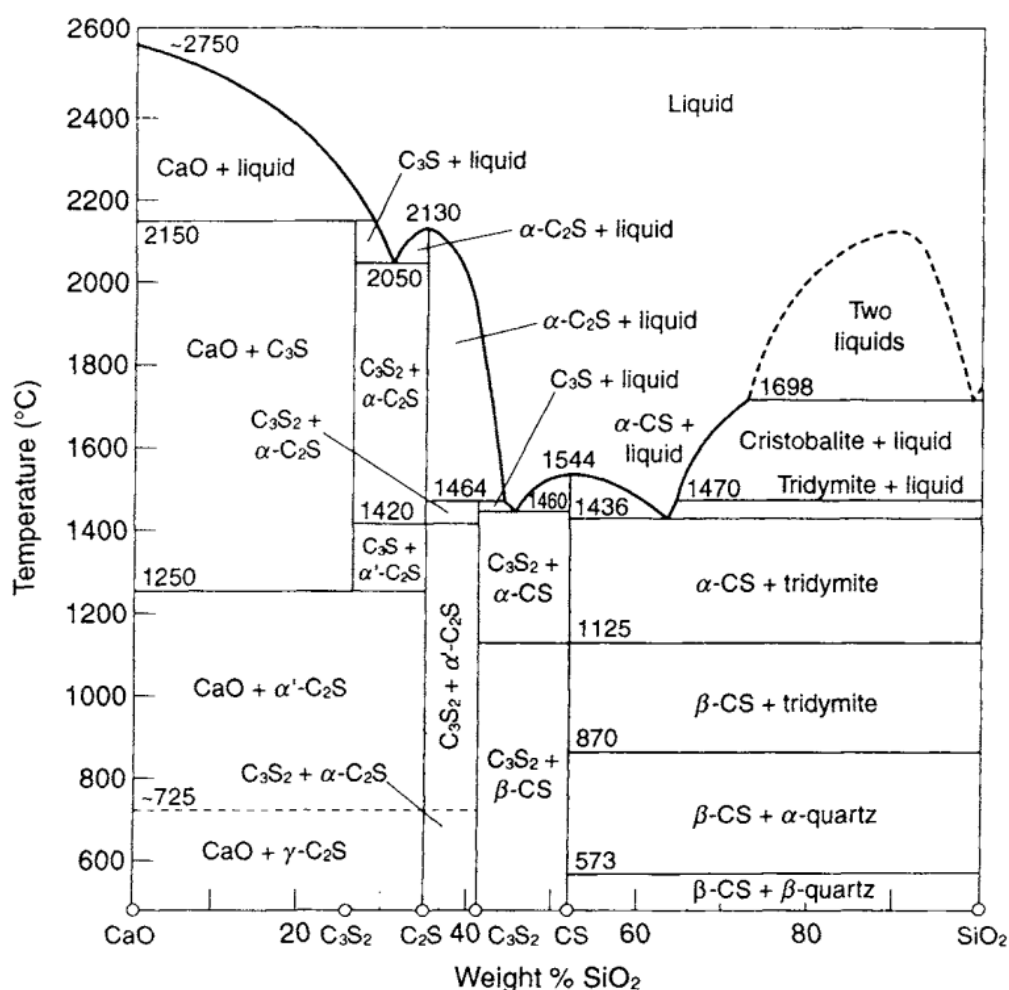
Portlandský slínek je hydraulický materiál, kde alespoň dvě třetiny hmotnosti tvoří křemičitany vápenaté (C_3S_2 a C_2S_2 , kde $C = CaO$; $S = SiO_2$) a zbytek je tvořen oxidem hlinitým (Al_2O_3), oxidem železitým (Fe_2O_3) a jinými oxidy. Hmotnostní poměr mezi CaO a SiO_2 by neměl být menší než 2,0. Obsah oxidu hořečnatého (MgO) by neměl přesáhnout 5 % hmotnostních a to kvůli riziku nadměrných objemových změn při hydrataci betonu vedoucích k porušení jeho struktury. [1]

2.1 Mineralogické složení portlandského slínku

Portlandský slínek je složen ze čtyř základních fází. A to alit, belit, mezerní hmota tmavá (C_3A) a mezerní hmota světlá (C_4AF , brownmillerit). Malé procentuální zastoupení má volné vápno (CaO), periklas (MgO) a alkálie (Na_2SO_4 , K_2SO_4). Tyto fáze jsou výsledkem výpalu surovinové moučky až po teplotu slinutí. Surovinová moučka je složena hlavně z CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Důležité jsou přesné poměry těchto surovin. [2]

Tabulka č.1 Podíly slinkových fází

Slínková fáze	Chemický vzorec	Zkratka	Průměrné množství [hm.%]
Trialkcium silikát (Alit)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	65,0
Dikalcium silikát (Belit)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	13,0
Tetralkcium aluminoferrit (Brownmillerit)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	8,0
Trialkcium aluminát (mezerní hmnota tmavá)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	11,0
Volné vápno	CaO	CaO	1,2
Periklas	MgO	MgO	1,5



Obr. 1: Rovnovážný fázový diagram binárního systému CaO-SiO_2

Z rovnovážného fázového diagramu můžeme vyčíst, kdy jsou sloučeniny vznikající v binárním systému CaO-SiO_2 stabilní (za jakých teplot) a kdy se rozkládají. Pomocí tohoto diagramu se koriguje průběh chlazení slínku. Pod teplotou 1250°C se při pomalém chlazení rozkládá C_3S na C_2S a vápno. Této přeměně se dá zabránit rychlým

chlazením. Při nižších teplotách, okolo 675 °C, dochází k další nežádoucí modifikační přeměně. A to k přeměně β -C₂S na γ -C₂S, která se nazývá silikátový rozpad strusky. Tento rozpad je doprovázen velkými objemovými změnami (vzrůst objemu o 9 až 10 %). [6]

2.1.1 Trikalcium silikát

Trikalcium silikát, také známý jako alit s chemickým vzorcem 3CaO·SiO₂ je nejvýznamnější slínkový minerál. Jako hlavní komponent je ve slínku portlandského cementu obsažen v množství cca 65 %. V tuhém roztoku obsahuje alit také menší množství Al₂O₃, MgO a Fe₂O₃. Alit je zdrojem vysokých pevností v cementu a to hlavně během prvních 28 dnů. Ke vzniku alitu dochází při teplotě nad 1300 °C. Při poklesu pod teplotu 1250 °C dochází u alitu k rozpadu na C₂S (belit) a CaO. Svou stabilitu si tedy uchovává v rozmezí 1250 - 1900 °C. V portlandském slínku se nachází v nestabilním podchlazeném stavu, a proto je třeba jej chladit velice rychle. [3]

Monokrystaly C₃S mají velice komplikovanou strukturu a jejich příprava je obtížná, což znamená, že je těžké získávat informace o krystalové struktuře jednotlivých polymorfů. Krystalická struktura C₃S je analyzována hlavně pomocí práškové XRD analýzy, DTA a optické mikroskopie. Alit se vyskytuje v sedmi polymorfních modifikacích v závislosti na teplotě a obsahu nečistot. Jedná se o tři modifikace triklinické (T1, T2, T3), tři modifikace monoklinické (M1, M2, M3) a jednu modifikaci trigonální (R). Transformační teploty těchto modifikací jsou následující: [4]



Alit, chemicky čistý a v laboratorních podmínkách, se vyskytuje v modifikaci T1. V průmyslovém prostředí převládají modifikace M1 a M3 a to hlavně z důvodu přítomnosti vedlejších oxidů.

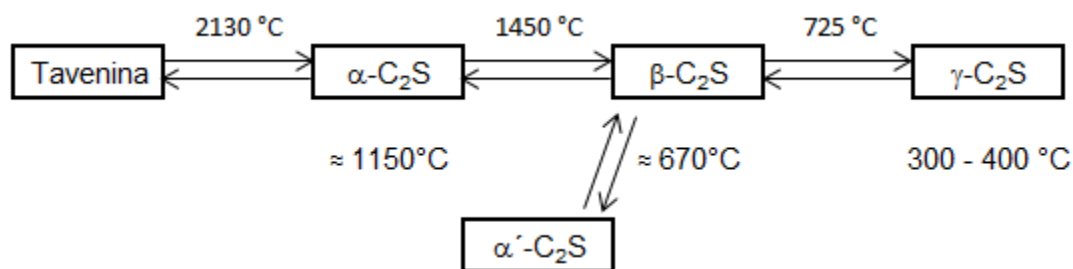
Hydratací alitu dochází k vývinu velkého hydratačního tepla ($Q_H = 500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). C₃S snižuje odolnost vůči agresivnímu prostředí, protože při jeho hydrataci vzniká velké množství hydroxidu vápenatého (Ca(OH)₂) jako jeho hydratační splodiny. [5]

Hydratace C₃S:



2.1.2 Dikalcium silikát

Dikalcium silikát, neboli belit, je další významnou složkou portlandského slínku a zaujímá průměrně 20 – 25 % složení. Množství je závislé na způsobu chlazení. Dikalcium silikát se vyskytuje ve čtyřech polymorfních modifikacích. Hexagonální α -C₂S, monoklinický α' -C₂S, tetragonální β -C₂S a rombický γ -C₂S. Stabilní jsou pouze modifikace α , β a γ , zatímco α' je metastabilní. [4]



Obr. 2: Schéma výroby belitu

Z obrázku je patrné, že při chlazení na teplotu 1450 °C dochází k modifikační přeměně α -C₂S na β -C₂S a poté při dostatečně rychlém chlazení na metastabilní α' -C₂S. Při pomalém chlazení dochází při teplotě 725 °C k modifikační přeměně β -C₂S na γ -C₂S, která je velice nežádoucí, protože postrádá hydraulické vlastnosti a je doprovázená asi 10% nárůstem objemu. Této přeměně se dá předejít rychlým chlazením. [7]

Belit se sice vyznačuje pomalým nárůstem počátečních pevností, ale má velmi dobrý vliv na dlouhodobé pevnosti. Vliv na dlouhodobé pevnosti je srovnatelný s alitem. Ze všech slinkových minerálů dosahuje belit nejnižšího vývinu hydratačního tepla s hodnotou $Q_H = 250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Díky belitu a jeho nízké tvorbě hydratačních splodin (Ca(OH)₂) je cement více odolný vůči agresivnímu prostředí. Zároveň dělá cement méně odolný proti vzniku výkvětů. C₂S je hůře melitelný než C₃S a v běžně obsahuje 4 až 6 % nečistot ve formě oxidů hliníku a železa. [8]

Hydratace C₂S:



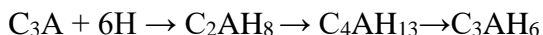
2.1.3 Trikalcium aluminát

Obsah trikalciumaluminátu v běžných slínkách se pohybuje kolem 8 %. Tento slínkový minerál je součástí tzv. tmavé mezerní hmoty. Vyznačuje se extrémně rychlou reakcí s vodou, což v praxi znamená, že při výrobě cementu je nutné přidávat sádrovec jako regulátor tuhnutí. C₃A tak přispívá v prvních dnech k vývinu pevností p-cementu. V pozdějších fázích hydratačního procesu se jeho vliv dále neprojevuje. [4]

Rovněž se C₃A vyznačuje nejvyšším vývinem hydratačního tepla. Jeho hodnota činí 860 kJ.kg⁻¹. Proto cementy, které obsahují vyšší množství C₃A nejsou vhodné pro tzv. cementy přehradové.

Trikalciumaluminát je velmi špatně odolný vůči působení agresivního prostředí, především proti působení síranových vod. Přítomnost většího množství C₃A ve slínku může vyvolávat nežádoucí objemové změny portlandského cementu. Oba uvedené jevy jsou spojeny s tvorbou tzv. sekundárního ettringitu, který dodatečně vzniká v zatvrdlém cementovém kameni.

Hydrataci C₃A bez přítomnosti sádrovce lze vyjádřit rovnicí: [9]



Za přítomnosti sádrovce:



2.1.4 Tetraalkcium aluminoferrit

Tetraalkcium aluminoferrit má ve slínku asi 10% zastoupení. Jeho chemické složení je 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ a bez přítomnosti dalších prvků se vyskytuje také jako přírodní minerál s přibližným složením Ca₂Al_{2n}Fe_{2-2n}O₅ s hodnotou *n* v rozmezí 0 až 0,7. Pro získání ideálního C₄AF by se mělo *n* blížit hodnotě 0,5. Tento tuhý roztok dikalcium feritu 2CaO·Fe₂O₃ a dikalcium aluminátu 2CaO·Al₂O₃ je také známý jako brownmillerit. Název brownmillerit získal C₄AF po L. T. Brownmillerovi. [6]

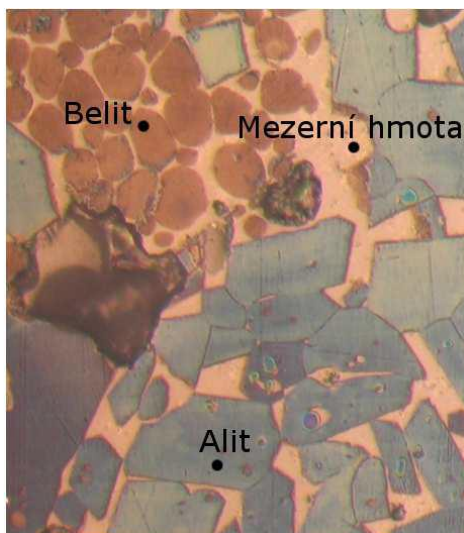
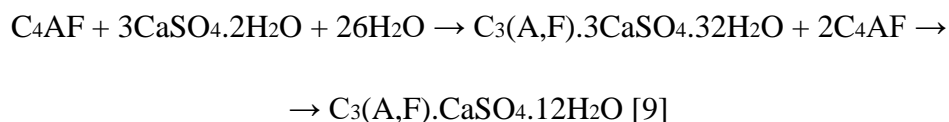
Tento slínkový minerál krystalizuje v romboické soustavě a vytváří prizmatické krystalky až dendritické útvary s vysokým indexem lomu. C₄AF se podílí na vývinu pevností portlandského cementu a to hlavně v počátečním období. [10] Ve srovnání s C₃S nebo C₃A je ale vývin pevností o dost pomalejší. Brownmillerit má ze slínkových minerálů druhý nejnižší vývin hydratačního tepla a to do hodnoty 420 kJ·kg⁻¹. Má dobrou

odolnost proti agresivnímu prostředí a zároveň obsahuje malé množství oxidu hořečnatého (MgO) a trikalciium aluminátu, které mají nepříznivý vliv na objemovou stálost portlandského cementu.

Hydrataci C₄AF bez přítomnosti sádrovce lze vyjádřit rovnicí:



Za přítomnosti sádrovce:



Obr. 3: Mikrostruktura cementu

2.1.5 Skelná fáze

Slínek je zpravidla tvořen 20 – 25 % skelné fáze, která obsahuje C₃A, CaO, MgO a dále také NC₈A₃ a KC₈A₃. Na výbrusu se jeví jako součást tzv. tmavé mezerní hmoty. Má dobrou vaznost a nízké objemové změny, což zvyšuje objemovou stálost. Dále zvyšuje odolnost cementů proti síranovým vodám, avšak zhoršuje melitelnost slínku. [9]

2.1.6 Vedlejší složky

Mezi významné vedlejší složky, které mohou být obsaženy ve slínku, se obvykle řadí MgO, CaO a alkálie. Dále lze mezi vedlejší složky zahrnout i TiO₂, Mn₂O₃, P₂O₅, Cr₂O₃, živичné látky a jiné. Jejich význam je však menší [10]

MgO

Maximální přípustné množství MgO činí 5%, neboť může být příčinou tzv. hořečnatého rozpínání. Ve slínku se vyskytuje buď jako volný MgO, tzv. periklas, anebo je součástí tuhých roztoků C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF . [6]

CaO

Limitní množství volného vápna ve slínku je cca 2%. Při vyšším obsahu dochází k rozpínání, což vede ke zhoršení objemové stálosti cementu. [6]

Alkálie

Alkálie jsou do slínku vnášeny zpravidla živci a slídami. V průběhu pálícího procesu mohou jejich reakce probíhat dvojím způsobem, v závislosti na obsahu SO_3 . [9]

a) s přítomností SO_3

Při výpalu alkálie vytvářejí s SO_3 přednostně alkalické sirany, K_2SO_4 (arkanit), Na_2SO_4 (thenardit). Tyto ovlivňují chování surovinové moučky během výpalu, jelikož působí jako taviva, která mohou zapříčinit tvorbu nálepku v pecním systému. Obdobně reaguje draselná alkálie s chloridovými ionty. Ty mohou být do pecního systému vneseny použitým alternativním palivem. Vzniká KCl, jež je mineralogicky označován jako sylvit.

b) bez přítomnosti SO_3

Oxid sodný tvoří komplexní hlinitany. Fakticky vstupuje do C_3A za vzniku izomorfní sloučeniny NC_8A_3 . Oxid draselný tvoří komplexní křemičitany, konkrétně v belitu je zastoupený $KC_{23}S_{12}$.

Alkálie ovlivňují vaznost slínku. Jejich obsah v cementu je však limitován, jelikož mohou způsobovat alkálievé rozpínání a podílet se na tvorbě výkvětů. Proto jsou snahy obsah alkálií a chloridů eliminovat. To se děje pomocí bypassu, jež je součástí pecní linky a bude blíže popsán v kapitole technologie výroby cementu. [9]

2.2 Chemické složení

Pokud bychom chtěli popsat portlandský slínek, mohli bychom to udělat pomocí obsahů jednotlivých oxidů ve slínku a jejich vzájemnými poměry nebo díky obsahu slínkových minerálů.

Tabulka č.2 Podíly hlavních oxidu v portlandském slínku

Oxid	Min. [%]	Max. [%]	Oxid	Min. [%]	Max. [%]
CaO	63	66	SO ₃	0,3	1
SiO ₂	21	24	TiO ₂	0,2	0,5
Al ₂ O ₃	4	8	P ₂ O ₅	0,1	0,3
Fe ₂ O ₃	2	5	Na ₂ O+K ₂ O	0,4	1
MgO	0,5	6			

Výšší obsah CaO v portlandském slínku, ze kterého je cement vyráběn, vede k vyšším vývinům hydratačního tepla, lepším počátečním i dlouhodobým pevnostem a rychlejšímu tuhnutí a tvrdnutí. Rostoucí obsah SiO₂ v portlandském slínku nepříznivě ovlivňuje nárůst počátečních pevností. U dlouhodobých pevností pak naopak pozorujeme vysoké hodnoty, což zapříčiňuje lepší odolnost cementu proti agresivním prostředím. Stejně tak vyšší obsah Al₂O₃ zlepšuje dlouhodobé pevnosti. [4]

3 Mletí

Mletí je termín označující proces zdrobňování materiálu, které je důležitým krokem v mnoha technologických procesech, např. výroba cementu. Proces zdrobňování je dále definován jako mechanické rozbíjení pevných struktur na menší částice bez změny jejich stavu nahromadění. Technologii mletí je třeba s rozmyslem volit dle dostupného mlecího zařízení tak, aby co nejlépe vyhovovala jejich přednostem. Pro mletí pod velikost částic 100 μm se používá pojem jemné mletí, pro mletí pod 10 μm pak platí pojmy ultra jemné nebo velmi jemné. Při velmi jemném mletí můžeme pozorovat vznik aglomerátů částic. K tomu dochází vznikem elektrostatického náboje na povrchu částic. Šance vzniku aglomerátů roste s klesající požadovanou velikostí částic. Mletí pevných látek je energeticky velice náročný a neefektivní proces.

Tento proces může být použit za účelem výroby částic o požadované velikosti nebo tvaru, pro zvětšení měrného povrchu a vznik defektů v materiálu vedoucích ke zvýšení jeho reaktivity a zlepšení sorpčních vlastností. Zvýšení plochy reaktivity je velice dramatické. Pokud krychli mletím rozbijeme na krychle o délce hran $1/n$ krychle původní, získáme plochu n -krát větší, celkovou délku hran n^2 -krát větší a n^3 -krát větší množství rohů. [11]

3.1 Energetická náročnost

V oboru mletí se problematika energetické náročnosti sleduje již velmi dlouho. Problémem se zabývá velké množství literatury a teorií, ze kterých za zmínku určitě stojí Rittingerová, Kick-Kirpičevova a Bondova teorie. [11]

3.1.1 Dle Rittigera

Podle Rittigerovi teorie z roku 1867 je energie nutná pro zdrobňování částic přímo úměrná nově vzniklé ploše povrchu.

$$E = C_R \left(\frac{x_1}{x_2} \right)$$

Kde	E	potřebná energie
	C_R	empirická konstanta
	x_1	počáteční velikost částic
	x_2	finální velikost částic

Tato rovnice ale zanedbává energii absorbovanou pružnými deformacemi v materiálu, která je nekolikanásobně vyšší než energie nutná ke vzniku nových ploch a proto v praxi nenašla uplatnění. [11]

3.1.2 Dle Kick-Kirpičeva

Kirpičev (1874) a nezávisle na něm Kick (1883) prohlásili, že energie potřebná pro zdrobňování částic je přímo úměrná poměru mezi objemy částic původních a částic nově vzniklých.

$$E = C_R \ln \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right)$$

Kde	E	potřebná energie
	C_R	empirická konstanta
	x_1	počáteční velikost částic
	x_2	finální velikost částic

Hlavním nedostatkem této teorie je, že na zdrobnění částice o velikosti 10 μm na velikost 1 μm není potřeba stejné množství energie jako na zdrobnění balvanu o velikosti 1 m na 10cm bloky. Teorie tedy zanedbává energii nutnou ke zvětšení povrchu, ztráty třením a podobně. Dále teorie operuje na základě domněnky, že pevnost materiálu je konstantní a není ovlivněna velikostí zrna.

Ve skutečnosti s klesající velikostí zrna klesá i počet povrchových vad a jiných slabých míst, což vede k vzrůstající odolnosti k rozrušování. Toto zjednodušení je nepřipustné pro jemné a velmi jemné mletí. [11]

3.1.3 Dle Bonda

Bondova teorie pracovního indexu se nejvíce přibližuje skutečnosti. Dle této teorie závisí potřebné množství energie k rozrušení zrna jak na povrchu zrna, tak i na jeho objemu. Množství potřebné energie je úměrné objemu zrna a zároveň s velikostí povrchu roste šance vzniku povrchové trhliny. Bond tedy navrhl použitelnější rovnici, kde celková energie nutná pro zdrobnění je nepřímo úměrná odmocnině původní velikosti částice. [11]

$$E = C_B \left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}} \right)$$

Kde	E	potřebná energie
	C_B	empirická konstanta
	x_1	počáteční velikost částic
	x_2	finální velikost částic

3.2 Melitelnost slinkových minerálů

Melitelnost slinkových minerálů je ovlivněná jak jejich chemickým složením, tak i podmínkami při jejich výpalu. Na prvotní melitelnost má příznivý vliv nízká pórovitost, kterou získáme díky vyšší výpalové teplotě a vyššímu obsahu taveniny, čehož dosáhneme nižší hodnotou silikátového modulu (poměr množství oxidu křemičitého k součtu množství oxidu hlinitého a oxidu železitého). To ale platí jen do té doby, než mletím rozbijeme většinu krystalových shluků. Pak začnou mít vliv lomové vlastnosti jednotlivých fází. $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (alit) se při měření mikrotvrdosti rozbíjí jednodušeji než $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Belit), a proto se slinkové minerály s vyšším obsahem vápna považují za lépe melitelné. [1]

3.3 Mlecí zařízení

3.3.1 Planetový mlýn

Mlecí tableta planetového mlýnu a její orbitální pohyb v zařízení je důvodem pro pojmenování mlýnu. Nosný kotouč se otáčí opačným směrem než mlecí tableta, což způsobuje opačné působení vzniklých odstředivých sil. Mlecí koule v tabletě jsou proto tlačeny na její stěny, kde dochází ke tření mezi mlecími koulemi a mletým materiálem. Opačně působící síly pak volně přesunou materiál a mlecí koule na opačnou stěnu tablety, kde proces tření pokračuje. [10]

Narozdíl od většiny kulových mlýnů, které využívají gravitačního zrychlení, používají planetové mlýny zrychlení odstředivé. Mlecí tělesa jsou tedy uvedena do pohybu působením dvou odstředivých polí a vykonávají uvnitř mlecí tablety dva relativní pohyby. Rotační pohyb okolo osy mlýna a planetární pohyb kolem osy tablety. Tyto mlýny produkují vysoukou mechanickou aktivaci, již po relativně krátké době mletí. Planetový může dosáhnout gravitačního zrychlení 50 až 100g.

V průmyslové sféře jsou dnes používány mlýny s možností režimu nepřetržitého mletí. Na jednotku objemu dosahují tyto kontinuální mlýny až desetinásobku produktivity mlýnu konvenčních. Kontinuální planetové mlýny se vyznačují zrychlením až do 20g a produktivitou 3-5 tun prášku, s velikostí pod 10 μm , za hodinu. [12]

3.3.2 Vibrační diskový mlýn

Vibrační diskové mlýny jsou vhodné pro velmi jemné mletí. K mletí v přístroji dochází pomocí rázů a tření. Tyto jevy v mlýnu vznikají působením odstředivé síly na mlecí tělesa a vedou ke vzniku až analytické jemnosti materiálu ve velmi krátkém čase (1-3 minuty). Mlecí tělesa sestávají z mlecího prstence a mlecího disku. Mlecí těleso je k vibrační desce uchyceno pomocí rychloupínací páky. Deska s mlecím tělesem je pak vystavena kruhovému, horizontálnímu vibracím. Tyto vibrace jsou vytvářeny 1,5 kW 3-fázovým motorem. [12]

3.3.3 XRD-Mlýn McCrone

XRD-Mlýn McCrone je vibrační tyčový mlýn speciálně designován pro přípravu jemných prášků pro práškovou rentgenovou difrakci. K mletí dochází pomocí 48 identických válečků, které jsou v plastové plnicí nádobě uspořádány do 8 sloupečků po 6 válečkách. Tyto brusné válečky opracovávají materiál pomocí tření. McCrone je schopen velice krátké doby mletí s minimální ztrátou vzorku a výsledný prášek obsahuje velmi úzké spektrum velikostí částic. Díky tomuto velmi jemnému způsobu mletí zůstává krystalová struktura vzorku zachována. Výrobce doporučuje objem mletého materiálu v rozmezí 2 až 4 cm³ a neměl by přesahovat 5 cm³. [12]

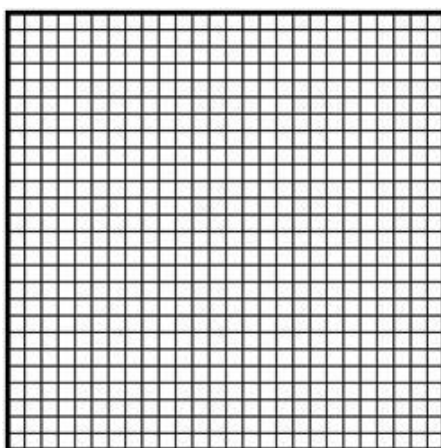
4 Krystalické látky

Všechny látky můžou, v závislosti na teplotě, existovat ve třech stavech – plynném, kapalném a pevném. V plynném stavu se látky chovají skoro jako nezávislé částice volně rozptýlené v prostoru. V tomto stavu je totiž jejich energie tepelného pohybu velice vysoká. Po ochlazení dochází k poklesu energie tepelného pohybu, dokud se k sobě molekuly nepřiblíží natolik, aby začaly silně působit silové vazby molekul s nejbližším okolím a látka tak přejde do stavu kapalného. Všechny takto vzniklé vazby jsou nestálé. Pokud ve snižování teploty pokračujeme, dostaneme se do stádia, kdy už nejsou vazby mezi sousedícími molekulami porušovány tepelným pohybem částic. Vazby mezi sousedními molekulami jsou v těchto teplotách stabilní, což znamená, že jsme dosáhli

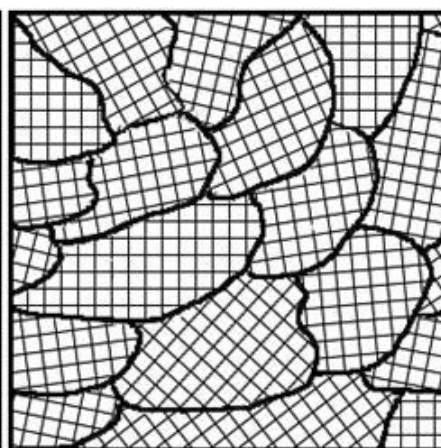
tuhého stavu. Tuhé látky se vyskytují ve dvou stavech – amorfní a krystalický stav. Seskupení molekul ve stavu amorfním je náhodné, zatímco ve stavu krystalickém jsou molekuly uspořádány. Seskupení krystalické je energeticky výhodnější než seskupení amorfní. [13]

Krystal je dnes definován jako trojrozměrně periodická atomová struktura. Mezi krystaly patří například i slitiny kovů, které se skládají z různě orientovaných mikroskopických krystalových zrn. Z toho vyplývá, že pro zařazení mezi krystaly není důležitý vnější tvar, ale pravidelná vnitřní struktura. [10]

Krystalické látky se dále dělí na monokrystaly a polykrystaly. Uvnitř monokrystalů jsou částice (atomy, molekuly, ionty) uspořádány tak, že se v prostoru jejich rozložení periodicky opakuje. Toto uspořádání se nazývá dalekodosahové uspořádání a monokrystalům dodává pravidelný geometrický tvar. Zástupci monokrystalů jsou například NaCl, SiO₂, diamant a podobně. Polykrystaly se skládají z velkého počtu menších krystalů (zrn), které mají rozměry od 10 μm až po několik milimetrů. Uvnitř těchto zrn jsou částice uspořádány pravidelně, zrna samotná jsou rozmístěna náhodně. V podobě polykrystalů se vyskytuje většina pevných látek (patří sem všechny kovy). Polykrystaly jsou látky izotropní, což znamená, že mají ve všech směrech uvnitř krystalu stejné vlastnosti. To je způsobeno různou orientací zrn v látce. [13]



Obr. 10: Struktura monokrystalu



Obr. 11: Struktura polykrystalu

4.1 Krystalová mřížka

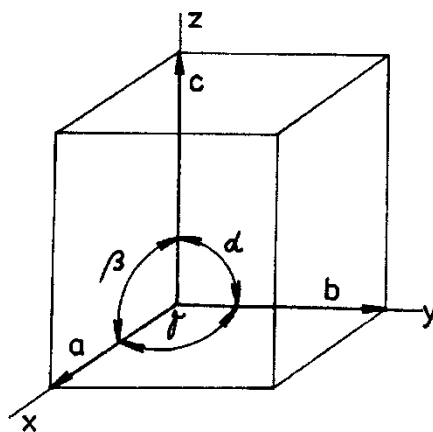
Vzhledem k jejich uspořádání se dají základní jednotky krystalů popsat sítí přímek, které rozdělují prostor na rovnoběžnostěny o stejných rozměrech. Tyto útvary k sobě perfektně přiléhají a tím vyplňují celý prostor. Průsečíky přímek tvoří uzly

krystalové mřížky. Přímkami definované uzlovými body nazýváme mřížkové přímky. Nejmenším stavebním dílem krystalové mřížky je elementární buňka, jejímž opakováním v prostoru vytvoříme krystalovou mřížku. Tato elementární buňka je nazývána báze a udává počet a souřadnice homologických bodů, pomocí kterých se dostaneme do všech částí krystalové mřížky. Báze může být primitivní nebo centrovaná. Do primitivní základní buňky patří pouze jeden bod krystalové mřížky. Do centrované základní buňky pak spadá více než jeden mřížkový bod. [14]

Krystalová mřížka je tedy geometrická množina bodů se stejným a stejně orientovaným okolím. Počátek mřížky se tedy dá zvolit libovolně. Pokud chceme popsat krystalovou mřížku, je nutné znát roviny a směry uspořádání atomů. Toto je důležité pro určení orientace krystalu.

Mřížkové roviny v krystalech a jejich orientaci popisujeme pomocí Millerových indexů. Tyto indexy jsou vždy celá čísla bez společného dělitele, které nám říkají na kolik dílů rozděluje daná rovina základní vektory a , b , c . Millerovy indexy jsou označovány písmeny h , k , l . V libovolné struktúře existuje nekonečné množství mřížkových rovin, definovaných pomocí tří bodů, které od sebe mají stejnou mezimřížkovou vzdálenost, ale neleží na jedné přímce.

Mezimřížková vzdálenost se označuje malým písmenem d , které můžeme dle potřeby doplnit Millerovými indexy – $d_{h,k,l}$. [15]



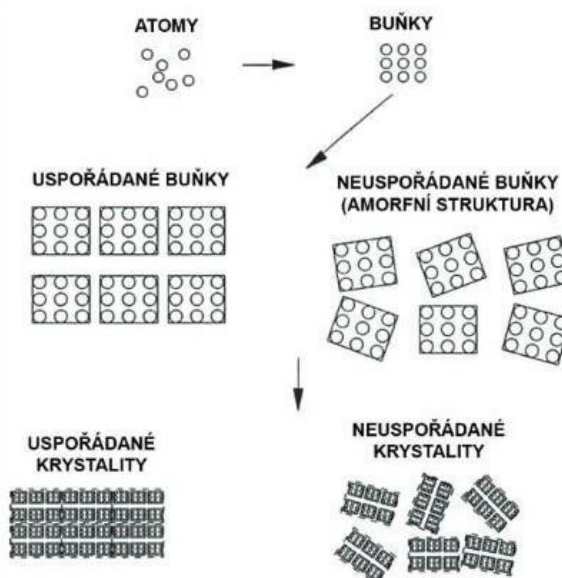
Obr. 12: Parametry krystalové mřížky

4.2 Krystalit

Krystalické látky se skládají z krystalitů, které můžou být v látce systematicky nebo náhodně orientované a můžou mít různou velikost. Krystalit je souvisle difraktující doména složená z určitého počtu základních buněk krystalové struktury.

Jeden krystal může být tvořen jedním, nebo více krystalitů. [14]

Krystalit představuje určitý počet buněk krystalové struktury navzájem systematicky spojených vazbami a tvořící koherentně difrakující doménu. Jedná se o část hmoty se souvislou pravidelnou strukturou. V ideálních případech je krystal tvořen jedním krystalitem. Uspořádání krystalitů může být vrstevnaté, mozaikovitě nebo i téměř náhodné. [15]



Obr. 13: Uspořádání krystalitů

4.3 Krystalizace a růst krystalů

Krystaly vznikají při podchlazení nebo přesycení média. Za těchto podmínek se krystaly začnou vylučovat z místa zvaného krystalizační zárodek. Dochází tak ke krystalizaci, tedy k procesu pravidelného uspořádání vnitřní struktury krystalické látky. Tento proces můžeme dále rozdělit na vznik zárodků a růst krystalů. Aby došlo k růstu krystalů, musí nejdříve vzniknout dostatečné množství krystalizačních zárodků. Rychlost procesu krystalizace se dá urychlit mícháním, větší mírou přesycení nebo podchlazením média. Vznik nového krystalu je definován fyzikálně chemickými podmínkami, jako je teplota a tlak při krystalizaci a složení krystalizující fáze.

S vyšším počtem poruch krystalové mřížky roste i neuspořádanost krystalu, což vede k přechodu do stavu amorfního, který není úplně nepravidelný. Krystalické látky v amorfním stavu obsahují určité jednorozměrné nebo dvourozměrné uspořádání nebo porušené síťové struktury s neúplným a nedokonalým periodickým uspořádáním, které

jsou typické pro skelnou fázi. Přechod látky krystalické v látku amorfni v pevném stavu se pozoruje pomocí rentgenové difrakční analýzy. [10]

5 Rentgenová difrakční analýza

Tato analýza se používá ke stanovení kvalitativního i kvantitativního mineralogického složení látek. XRD vychází z principu krystalografického uspořádání látek a interakce rentgenového záření s částicemi, které tvoří krystalickou mřížku látek.

Pokud známe hodnoty mezimřížkových vzdáleností různých minerálů a zjistíme mezirovinné vzdálenosti zkoumané látky pomocí rentgenové difrakční analýzy, můžeme úspěšně určit minerál, který látku tvoří.

Pro rentgenovou difrakční analýzu se používá charakteristické rentgenové záření, které osahuje několik spektrálních linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami, které jsou dány materiálem antikatody.

Rentgenové záření, vznikající prudkým zabrzděním rychlého toku elektronů o pevnou překážku, tvoří část elektromagnetického spektra. Jako zdroj tohoto záření se nejčastěji používají rentgenové lampy, což jsou vlastně skleněné lampy se zatavenými elektrodami, mezi kterými je vysoké napětí (50 – 60 kV). Toto napětí urychluje tok elektronů z katody na anodu a vznikají dva druhy záření – spojitě záření a charakteristické záření. Spojitě záření vzniká zpomalením elektronů v elektrickém poli jader nebo ionizací atomů. Pokud některý elektron opustí energetickou hladinu svého atomu a přejde z hladiny vyšší na hladinu nižší, dojde ke vzniku charakteristického záření.

5.1 Difrakce rentgenového záření (sima)

Při dopadu rentgenového záření na krystalickou látku dochází k rozptylu (difrakci) záření na atomech tvořících krystalickou látku. Atomy se tak sami stávají zdrojem rentgenového záření se stejnou vlnovou délkou jako má záření původní. Takto vzniklé paprsky záření se dále navzájem ovlivňují a vytváří paprsky difraktované, které mají jiný směr než paprsky původní. Jedná se tedy o odrazení rentgenových paprsků na rovinách krystalické mřížky.

Aby docházelo k rozptylu paprsků musí být splněny jisté náležitosti mezi dopadajícím rentgenovým zářením a orientací struktury krystalů. Tyto podmínky jsou popsány pomocí Braggovi rovnice a soustavy tří Laueho rovnic.

5.2 Braggův zákon (DP)

Braggův zákon je základní rovnicí pro rentgenovou difrakci a vypadá následovně:

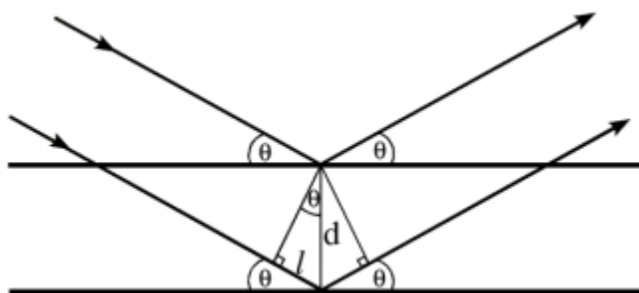
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Kde: λ je vlnová délka záření

d je mezimřížková vzdálenost

θ je difrakční úhel

n je násobek vlnové délky (celé číslo)



Obr. 14 : Znáznornění Braggova zákona

Pokud se jedná o krystal krychelný platí pro d následující vztah:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Kde: a je mřížkový parametr (délka hrany základní kubické buňky)

h, k, l jsou Millerovy indexy

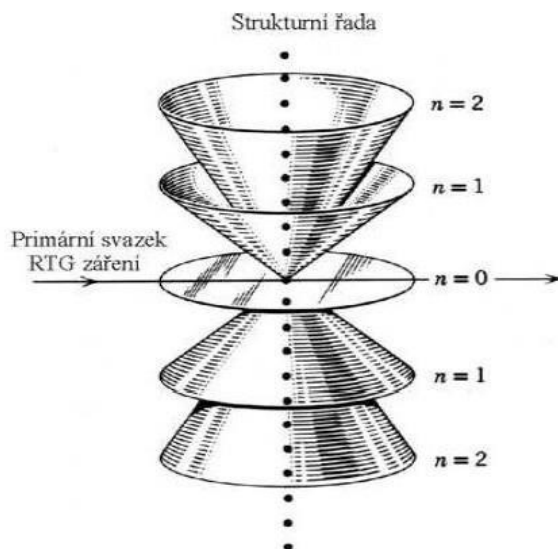
5.3 Laueho rovnice (DP)

Další způsob popisující difrakci rentgenového záření na krystalech jsou Laueho rovnice. V tomto případě si můžeme difrakci představit jako ohyb záření na prostorové mřížce. Rentgenový paprsek s vlnovou délkou λ dopadá na řadu stejně vzdálených atomů pod úhlem α_0 a každý atom se tak stane zdrojem sekundárního záření. V některých směrech pak dochází k zesílení záření, protože se jednotlivá parciální záření navzájem ovlivňují. Tyto směry najdeme rozložené na povrchu souosých kuželů, jejichž osy jsou tvořeny řadou atomů, na kterých dochází k difrakci a které mají vrcholový úhel α . Tyto kužely můžeme popsat následující rovnicí:

$$a \cdot (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \cdot \lambda$$

Kde: a je velikost vektoru charakterizujícího směr řady atomů a jejich vzdálenost

h je Millerův index (celé číslo)



Obr. 15 : Laueho difrakční kužely nultého, prvního a druhého řádu

Jelikož je krystalová struktura trojrozměrná, potřebujeme tři podmínky pro popis periodicity krystalů ve všech rozměrech. K difrakci v krystalu dochází pouze při splnění všech podmínek současně. Difraktovaný svazek rentgenového záření se šíří směrem, ve kterém se současně protínají všechny tři kužely. Laueho rovnice mají tento tvar:

$$\begin{aligned} a \cdot (\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h \cdot \lambda \\ b \cdot (\cos \beta - \cos \beta_0) &= k \cdot \lambda \\ c \cdot (\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l \cdot \lambda \end{aligned}$$

Kde: h, k, l jsou Millerovy indexy (celé čísla) osnov mřížkových rovin h, k, l násobené řádem difrakce n .

5.4 Prášková difrakční analýza

Pro určování vlastností jednotlivých krystalitů a krystalové struktury se užívá prášková difrakční analýza. Vlastnosti krystalitů určované touto metodou mohou být například rozměry, mikropnutí v krystalitech a jejich natočení (orientace). Vzorky pro práškovou analýzu musí být pomlety na takovou jemnost, abychom se co nejvíce přiblížili k předpokladu nekonečně velkého počtu náhodně orientovaných krystalitů. Prášková difrakce je obvykle měřena na rovinách rovnoběžných s povrchem a velikost krystalitů

je tak určená ve směru kolmém k povrchu. Vzorky pro práškovou difrakční analýzu mají velikost zrna 10^{-3} až 10^{-5} mm a skládají se z velkého množství náhodně orientovaných krystalitů. Krystality se ve vzorku vyskytují v různých polohách vůči dopadajícímu záření a v každém okamžiku jsou některé z nich orientovány tak, aby byla pro některou osnovu mřížkových rovin splněna Braggova podmínka a dochází tak k zesílení rozptýleného záření.

K difrakci dochází vždy, když některá z osnov mřížkových rovin svírá s dopadajícím paprskem Braggův úhel. [16]

5.5 Nedostatky práškové difrakce

Určování krystalové struktury z prášku o velikosti zrna 10^{-3} až 10^{-5} mm není jednoduché a je třeba počítat se spoustou komplikací.

5.5.1 Překrývání difrakcí

Jednou z těchto komplikací je překrývání difrakcí, ke kterému dochází u difrakcí s podobnou mezimřížkovou vzdáleností d , protože difraktují ve stejné pozici. Tento problém je dále komplikován šířkou difrakcí. Se zmenšující se velikostí mikrokystalů narůstá počet vad a vnitřní pnutí krystalů. Tyto komplikace vedou k rozšíření difrakčních linií, což má za následek méně přesné získávání informací o jejich intenzitách. [17]

5.5.2 Přednostní orientace

V ideálním polykrystalu jsou krystality orientované do všech směrů se stejnou pravděpodobností a všechny roviny h , k , l , které svírají úhel Θ s dopadajícím svazkem, mají své normály souvisle vyplňující plášť kužele. Zcela náhodná orientace může nastat pouze v případě, kdy je tvar částic kulový. Ke vzniku přednostní orientace krystalů (tzv. textury) může docházet již při přípravě vzorků. Texturu můžeme pozorovat hlavně u hodně deformovaných vzorků, ve kterých je upřednostňován jeden směr vývoje krystalů. Pokud mají krystaly tvar destiček, mají tendenci se při přípravě pro rentgen ukládat ve směru rovnoběžném s povrchem nosiče vzorku. Tento jev vede ke zvýšení intenzit ve směru rovnoběžném s povrchem vzorku a ve směru kolmém je intenzita snižována. Vzniku textury se dá předejít dosažením dostatečné jemnosti zkoumaného materiálu. [18]

6 Výpočet velikosti krystalitů

Každý pík difrakčního záznamu představuje systém paralelních strukturních rovin, na kterých difraktovalo rentgenové záření. Difrakční záznam je ovlivněn nedokonalostmi krystalu, mezi které patří malá velikost krystalitů, strain (nedokonalost způsobená přítomností amorfni fáze v pozorované látce) a poruchy krystalové struktury. Velikost krystalitů můžeme z píku difrakčního záznamu vyčíst pomocí jeho šířky. Širší zaznamenaný pík znamená menší krystalit. Pomocí měření šířky píků můžeme vypočítat velikost krystalitů s přesností do 100 nm (1000 angströmů). Základem tohoto výpočtu je Scherrerova rovnice: [19]

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Kde: B je šířka píku v polovině jeho výšky

K je konstanta

λ je vlnová délka záření v angströmech [Å]

L je rozměr krystalitu kolmo k difrakční rovině

θ je Braggův úhel

Tato rovnice zanedbává přístrojové rozšíření píku a vliv nedokonalostí, způsobených přítomností amorfni fáze. Výpočty jsou prováděny v radiánech. [20]

Přístrojové rozšíření je úplně nezávislé na vlastnostech měřené látky. Pokud tedy chceme tuto chybu měřicího přístroje kompenzovat, musíme nejdříve změřit standard pomocí plně krystalického materiálu, který má krystality natolik velké, že se u něj dá chyba měření zanedbat. Takový materiál je LaB₆ hexabonit lantanu, jehož teoretická velikost krystalitů se rovná nekonečnu. Vliv přístrojového rozšíření se koriguje pomocí Warrenovy korekční rovnice: [21]

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Kde β je rozšíření píků vlivem velikosti krystalitu

b je rozšíření píků vlivem nedokonalosti přístroje

Úpravou Scherrerovy rovnice získáme rovnici pro výpočet velikosti krystalitu bez přístrojové chyby:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}}$$

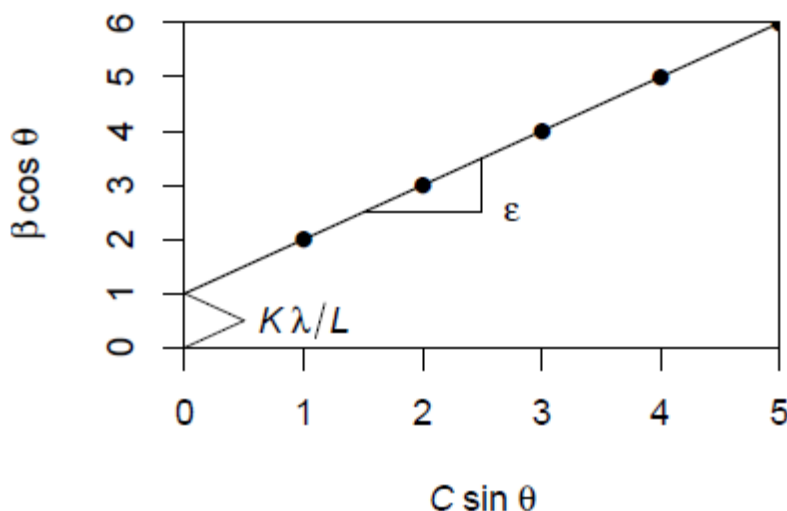
6.1 Williamson-Hallův graf

Williamson-Hallův graf vychází z předpokladu, že se s ohledem na Braggův úhel Θ , rovnice pro výpočet rozšíření vlivem velikosti krystalitu β_L a rozšíření způsobené vyšší hodnotou strain β_C liší:

$$\beta = \beta_C + \beta_L = C\epsilon \tan \theta + \frac{K \cdot \lambda}{L \cos \theta}$$

Konstanta C je závislá na charakteru microstrain, podle kterého je její hodnota 4, nebo 5. Po upravení rovnice získáme tento tvar:

$$\beta \cos \theta = C\epsilon \sin \theta + \frac{K \cdot \lambda}{L}$$



Obr. 16 : Williamson-Hallův graf

V grafu se zobrazuje závislost $\beta \cos \theta$ na $C \sin \theta$ a jednotlivé body představují samostatné reflexe. Proložené přímky odpovídají tvaru funkce:

$$y = ax + b$$

Když by bylo za y dosažené $\beta \cos \theta$ a za x - $C \sin \theta$, a vyjadřuje hodnotu strain (ϵ) a b vyjadřuje $\frac{K\lambda}{L}$. Body grafu se proloží regresní přímka, jejíž sklon bude určený strain (ϵ) a představuje hodnotu microstrain vzorku. Posun na ose y hodnotou b nepřímo úměrně odpovídá velikosti krystalitu. [22]

6.2 Rietveldova metoda

Rietveldova metoda slouží k řešení krystalické struktury, určování mřížkových parametrů, určování pozic atomů, zjišťování obsazenosti mřížkových poloh a používá se taky pro kvantitativní fázovou analýzu. [21]

Rietveldova metoda nám umožňuje měření množství jednotlivých fází ve vzorku, musíme ale dopředu znát strukturu těchto fází. Softwary pro Rietveldovu metodu srovnávají ideální strukturu fáze se strukturou fáze měřené. Principem je pomocí metody nejmenších čtverců na měřený difraktogram co nejlépe napasovat difraktogram vypočítaný. Pro maximální přesnost se difrakční záznam dělí na tisíce malých kroků o velikosti $0,01^\circ$ až $0,05^\circ \cdot 2\Theta$ vlnové délky rentgenového záření.

Bez zadání potřebných parametrů, které popisují krystalickou strukturu zkoumané látky, není Rietveldova metoda použitelná. Parametry jsou informace o typu použitého záření, vlnové délce, poloze atomů v mřížce a mřížkových parametrech. Takto upřesníme strukturu dané látky. [23][24]

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i \cdot (ZMV)_i}$$

Kde W je relativní hmotnostní zlomek fáze p ve směsi n fází

S, Z, M, V jsou Rietveldovy faktory rozlišení

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1 Cíl experimentální části

Bakalářská práce se zabývá sledováním vlivu mlecího procesu na vlastnosti čistých fází portlandského cementu. Cílem práce je laboratorní příprava čisté fáze brownmilleritu metodou Wesselský – Jensen. Dále proběhne sledování čistoty a krystalografické struktury brownmilleritu pomocí XRD a snímkování elektronovým mikroskopem. V případě úspěšné syntézy čisté fáze bude materiál podroben třem technologiím mletí v mokřém a suchém prostředí. Pomocí XRD budou vyhodnoceny vlivy délky mlecího procesu a vliv technologie na krystalinitu. Nakonec bude vyhodnocena štěpnost a vliv technologie na tvar zrn pomocí REM a laserové granulometrie.

2 Metodika a postup práce

Prvním krokem práce byla optimalizace pracovního postupu. Za tímto účelem byl proveden výpočet dávkování, který vycházel z molárního poměru, stejně jako v metodě Wesselský – Jensen. Namíchaná surovinová směs pro C₄AF byla zhomogenizována a vypálena na různé teploty a izotermické výdrže. V další části práce pak proběhla příprava vzorků na kontrolu čistoty fáze pomocí rentgenové difrakční analýzy a snímkování rastrovacím elektronovým mikroskopem. Syntéza čisté fáze brownmilleritu námi zvolenou a níže popsanou metodou byla sice úspěšná, ale z důvodu omezení kapacitou laboratorní pece nezbyl čas na druhou část práce, která se měla zaměřit na mletí vzniklé čisté fáze pomocí různých technologií.

Pro přípravu surovinové směsi byla použita metoda Wesselský – Jensen. Tato metoda udala potřebný poměr surovin, ale tímto veškerá podobnost s původní metodikou končí. Změny postupu byly provedeny po předchozích neúspěšných pokusech o syntézu čisté fáze brownmilleritu na FAST VUT podle metody Wesselský – Jensen. Původní postup byl použit v diplomové práci Bc. Lenky Červínkové a vypadal následovně: Byla provedena homogenizace směsi surovin s vodou v planetovém mlýně. Homogenizace trvala 3 minuty na jednu 200 g dávku směsi při 500 otáčkách za minutu. Vzniklá kaše byla vysušena ve 105 °C po dobu 24 hodin. Z vysušené směsi byly lisovány tablety o tloušťce 10 mm tlakem 300 kN a s výdrží 30 sekund.

Výpal byl prováděn v platinových kelímcích, které byly naplněny slisovanými tabletami bez hutnění. První výpal probíhal takto: 1 h a 30 minut zahřívání na teplotu 1200°C, a následovala 4 hodinová izotermická výdrž. Dalším krokem byla kontrola kvality mineralogického složení pomocí XRD – analýzy. Ta prokázala obsah fází CAF, CA, CF a i výskyt požadovaného C₄AF, né však v požadovaném množství. Při druhém výpalu byla izotermická výdrž prodloužena na dobu 14 hodin. Difraktogram další XRD – analýzy nejevil žádné výrazné změny a stále nedošlo ke vzniku potřebného množství C₄AF. Izotermická výdrž třetího výpalu byla 28 hodin. Rentgen prokázal, že k vývoji brownmilleritu dochází, ale né dost rychle a nejednalo se o čistou fázi. Proto byl zvolen 4. výpal se zvýšenou teplotou na 1300 °C a izotermickou výdrží 2 hodiny. Byl zaznamenán další nárůst C₄AF, ale stále nebyl dostatečně čistý. Z časového hlediska bylo od dalších testů upuštěno.

Pro tento experiment byl použit následující postup:

Suroviny byly odváženy pomocí laboratních vah s přesností na dvě desetinná místa a následovala homogenizace pomocí planetového mlýnu PULVERISETTE 6. Směs smíchaná s vodou byla přelita do mlecí kapsle s objemem 500 ml. Mlecím médiem bylo 25 mlecích kuliček o průměru 20 mm. Doba mletí jedné dávky surovinové směsi činila 10 minut s jednou krátkou přestávkou po 5 minutách mletí. K tomuto přerušení mlecího procesu docházelo z důvodu prevence nadměrného zahřívání mlecí kapsle. Použitá rychlost mletí byla 400 otáček za minutu.

Tab. 3: *Množství surovin pro přípravu 200 g C₄AF*

Použité suroviny [g]		
CaCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
164,76	41,96	65,72
$\Sigma = 272,45 \text{ g}$		

Gramáž jedné dávky činila 272,45 g a byly zpracovány čtyři dávky. Takto zhomogenizovaná surovinová směs byla na 24 hodin uložena v laboratorní sušárně s teplotou 105 °C.

Vysušená směs byla rozbita na menší kousky o průměru zhruba 10 mm a bez hutnění vložena do platinových kelímků. Takto naplněné kelímky byly použity pro

samotný výpal. Surovinová směs byla rozdělena na tři části podle teploty výpalu (1300°C, 1350°C, 1400°C). Každá z těchto tří částí pak byla podrobena třem délkám izotermických výdrží (1 hodina, 3 hodiny a 5 hodin). Režim výpalu byl následovný:

Tab. 4: *Režimy výpalů*

Číslo vzorku	Režim výpalu	Izotermická výdrž
1	2 h 42,5 min zahřívání na 1300 °C	1 hodina
2	2 h 42,5 min zahřívání na 1300 °C	3 hodiny
3	2 h 42,5 min zahřívání na 1300 °C	5 hodin
4	2 h 48,75 min zahřívání na 1350 °C	1 hodina
5	2 h 48,75 min zahřívání na 1350 °C	3 hodiny
6	2 h 48,75 min zahřívání na 1350 °C	5 hodin
7	2 h 55 min zahřívání na 1400 °C	1 hodina
8	2 h 55 min zahřívání na 1400 °C	3 hodiny
9	2 h 55 min zahřívání na 1400 °C	5 hodin

Každý vzorek byl vypálen pouze jednou. Po ukončení výpalu byly platinové kelímky chlazeny proudem vzduchu po dobu několika minut. Po dosažení pokojové teploty byly vzorky připraveny na mletí.

První mletí proběhlo ve vibračním diskovém mlýnu RS 200. Vychladlé kousky vypáleného materiálu byly rovnoměrně rozděleny na poloviny. Jedna z nich byla v mlecí tabletě mezi mlecím diskem a mlecím prstencem, zatímco druhá polovina byla pomleta mezi mlecím prstencem a stěnou tablety. Všech devět mletí trvalo 30 vteřin a zvolená rychlost otáček byla 900 rpm (otáčky za minutu). Mletí probíhalo za sucha. Po ukončení mletí byl každý vzorek podroben síťové zkoušce na síť o velikosti oka 0,5 mm. Půl milimetru je totiž vstupní rozměr pro mletí v McCrone Micronising mill. Půl minutové mletí na 900 rpm bylo u všech devíti vzorků dostačující a síťovou zkouškou prošli úspěšně napoprvé.

Dále byly vzorky pomlety pomocí McCrone Micronising mill jako finální příprava vzorků pro XRD – analýzu. Do mlecí tablety bylo naskládáno 48 mlecích tělísek (8 sloupců po 6 tělesech) a odváženo 5 g vzorku. Pipetou se přidalo 10 ml izopropylalkoholu. Po utěsnění mlecí tablety a jejím uchycení v mlýnu bylo spuštěno

3 minutové mletí. Po ukončení mletí byl vzorek z tablety vypláchnut trojnásobným propláchnutím izopropylalkoholu do petriho misky. Petriho miska byla uložena do sušárny s teplotou 85 °C na zhruba 45 minut do úplného vysušení.

Takto upravený materiál byl připraven na XRD analýzu, která sloužila jako kontrola čistoty brownmilleritu, stanovení přístrojového rozšíření a vyhodnocení pološířek vybraných rovin. Posledním krokem pak bylo snímkování rastrovacím elektronovým mikroskopem pro zhodnocení závislosti vývoje krystalů na teplotě výpalu. Z časových důvodů byly pro snímkování zvoleny pouze tři vzorky a to:

- Vzorek č. 2 (1300°C, výdrž 3 hodinová)
- Vzorek č. 5 (1350°C, výdrž 3 hodinová)
- Vzorek č. 8 (1400°C, výdrž 3 hodinová)

Tyto tři vzorky byly připraveny pomocí koloidního roztoku grafitu v isopropylalkoholu a rotačním čerpadlem odčerpávanou naprašovačkou uhlíku. Snímkování bylo provedeno v rastrovacím elektronovém mikroskopu TESCAN MIRA3 XMU. Na každém vzorku byly vyfoceny snímky se zvětšením 1000x, 2000x a 5000x. Výsledky byly analyzovány a byl vybrán optimální postup přípravy brownmilleritu.

Výpočet velikosti krystalů

Velikost krystalů se vyhodnocovala pouze u píků na vybraných krystalografických rovinách. Vybrané roviny byly 2,0,0 (respektive 8,0,0); 0,2,0; 0,0,2 a 4,1,1. Vyhodnocení proběhlo v programu HIGHSCORE PLUS. U zvolených píku se pomocí Scherrerovy rovnice vypočítala velikost krystalů. Pomocí standardu LaB₆ hexaboritu lantanu, jehož teoretická velikost krystalitů je rovná nekonečnu, se odečetla chyba přístrojového rozšíření. Jako parametry píků standardu se volili nejvíce podobné námi zkoumaným píkům. Korekce pološířek píků proběhla podle rovnice:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Kde β je rozšíření píků vlivem velikosti krystalitu

b je rozšíření píků vlivem nedokonalosti přístroje

B je námi naměřená pološířka

Výsledné velikosti krystalů byly vypočítány pomocí upravené Scherrerovi rovnice:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}}$$

3 Přístroje

Během práce byly použity tyto přístroje:

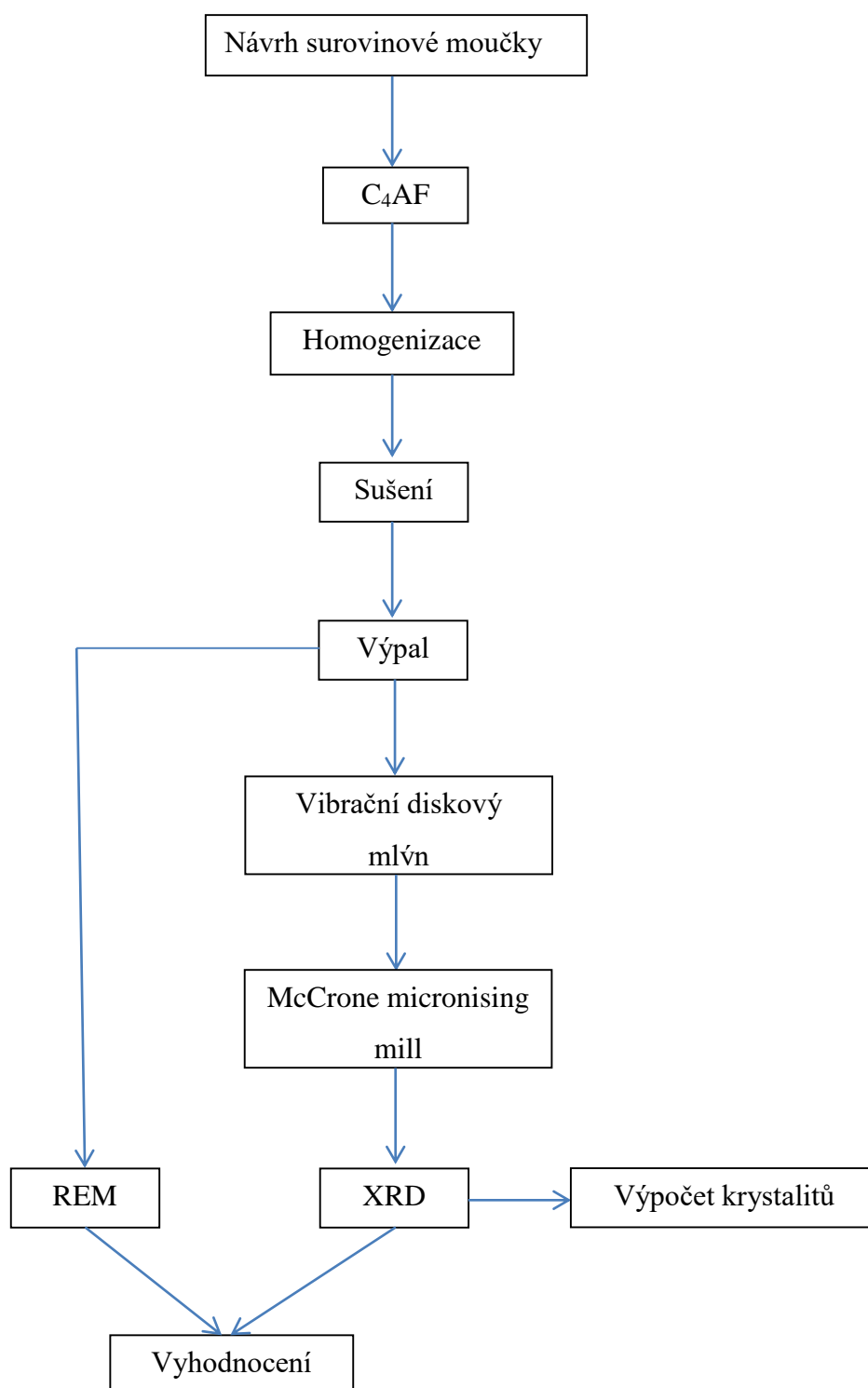
- Laboratorní váha
- Planetový mlýn Frisch Pulverisette 6
- Laboratorní sušárna
- Vysokoteplotní laboratorní pec Classic super Kanthal do 1700 °C
- Vibrační diskový mlýn RS 200
- McCrone Micronizing Mill
- XRD PANalatical Empyrean, Cu – katoda $\lambda = 1,540598$
- Q150R Es Carbon Coater
- Rastrovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 XMU

4 Suroviny

K přípravě čisté fáze byli použity tyto suroviny:

- Uhličitan vápenatý s čistotou 99,0 – 99,8 % (CaCO_3)
- Oxid hlinitý s čistotou 99,0 % (Al_2O_3)
- Oxid železitý s čistotou 99,8 % (Fe_2O_3) ve formě červeného pigmentu

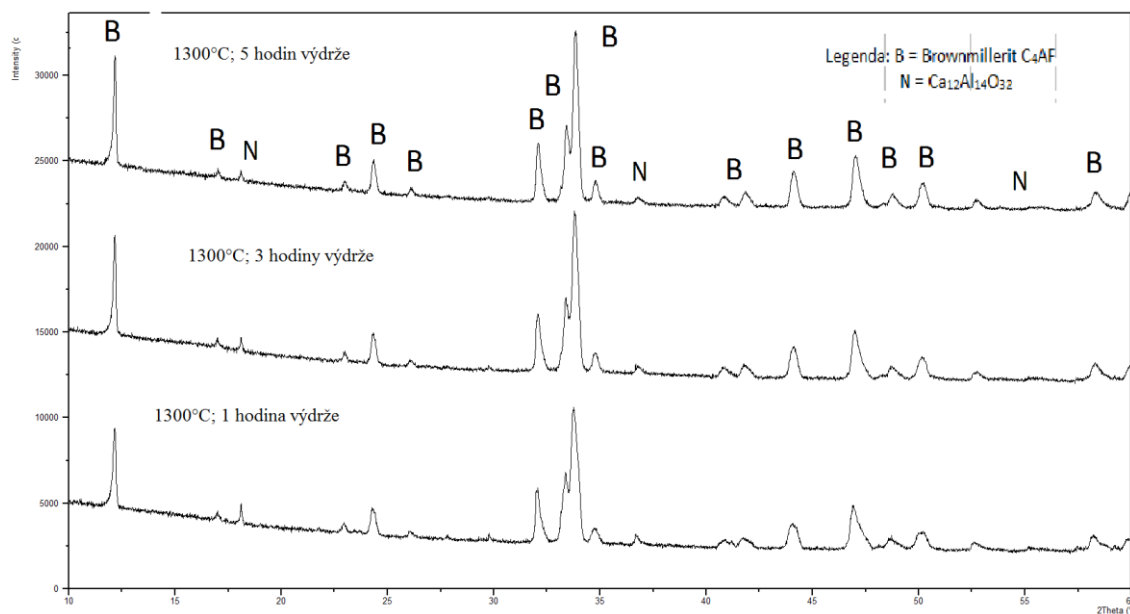
Diagram metodiky práce:



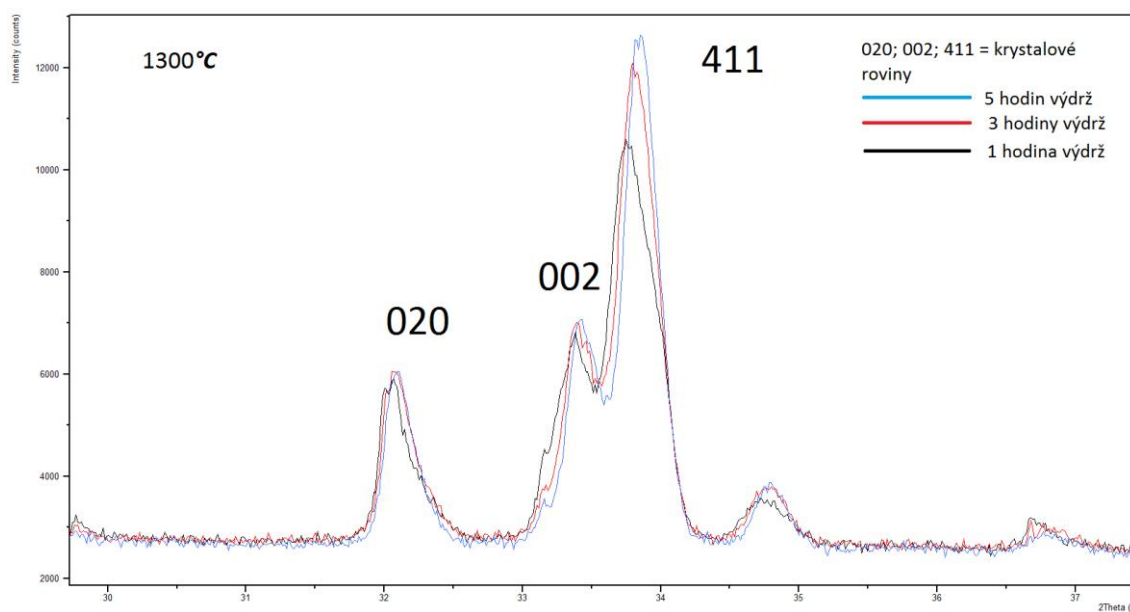
5 Výsledky práce

5.1 Výsledky XRD

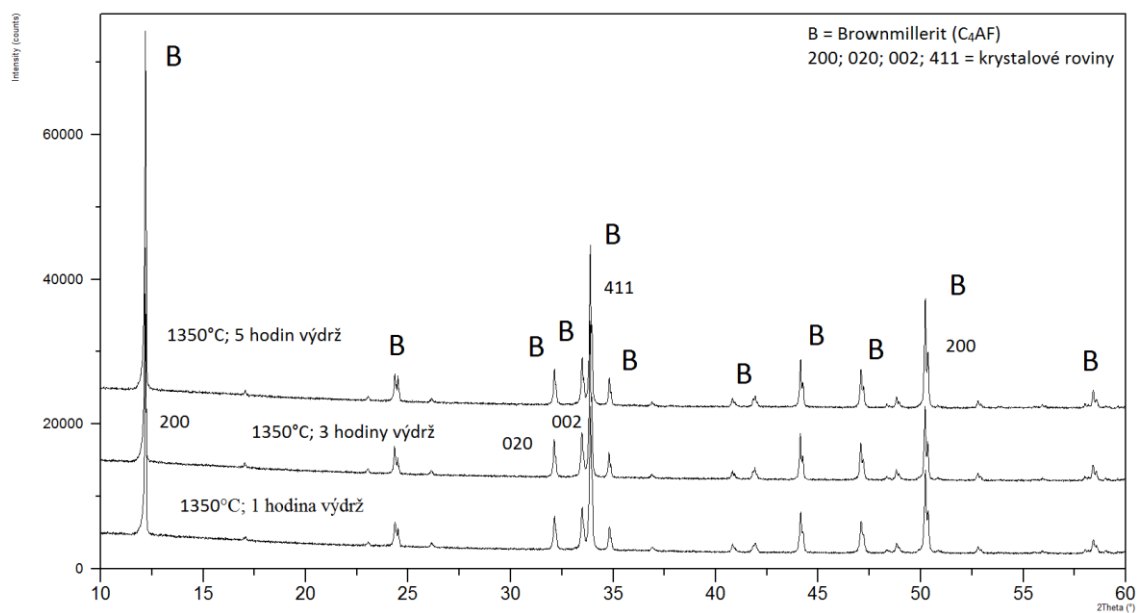
Brownmillerit byl vypálen na teploty 1300 °C, 1350 °C a 1400 °C a pro zjištění dosažené čistoty byl podroben XRD – analýze. Již při teplotě 1350 °C bylo dosaženo naprosto čisté fáze C_4AF . Při teplotě 1300 °C se ještě vyskytovala fáze brownmilleritu s jiným než požadovaným složením (C_4AF) a to $Ca_{12}Al_{14}O_{32}$.



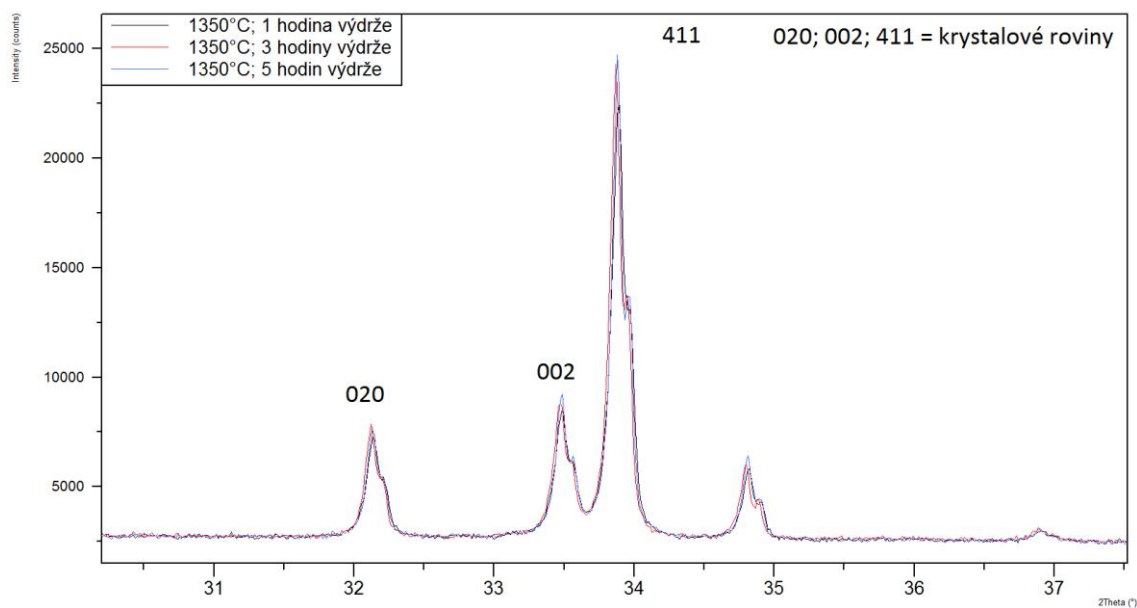
Obr. 17: Vyhodnocení XRD – výpaly na 1300 °C



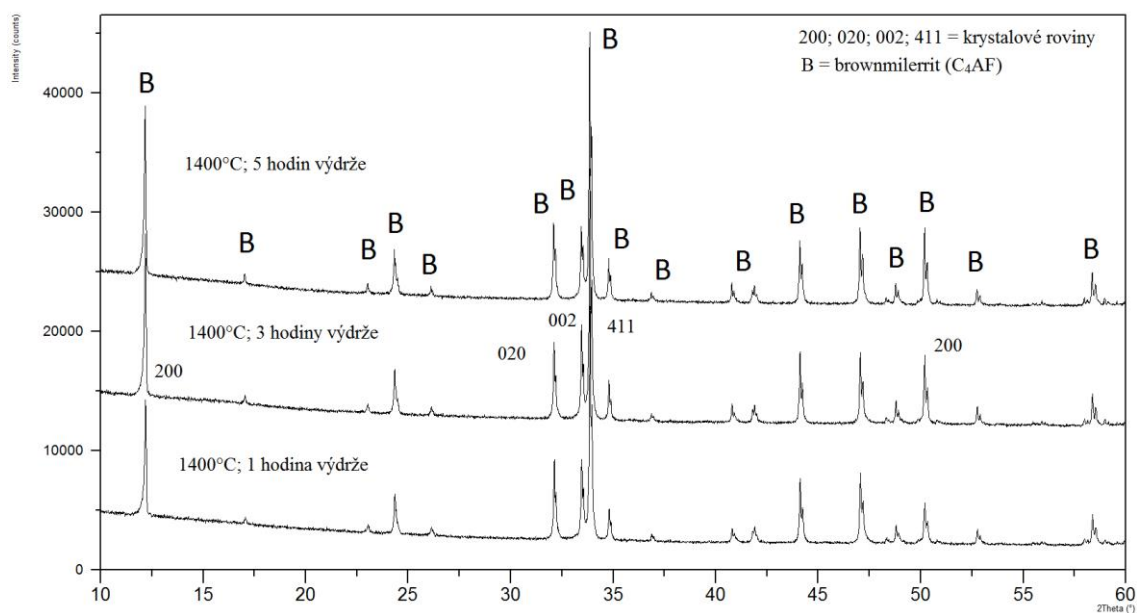
Obr. 18: Vliv délky výdrže na intenzitu, 1300 °C



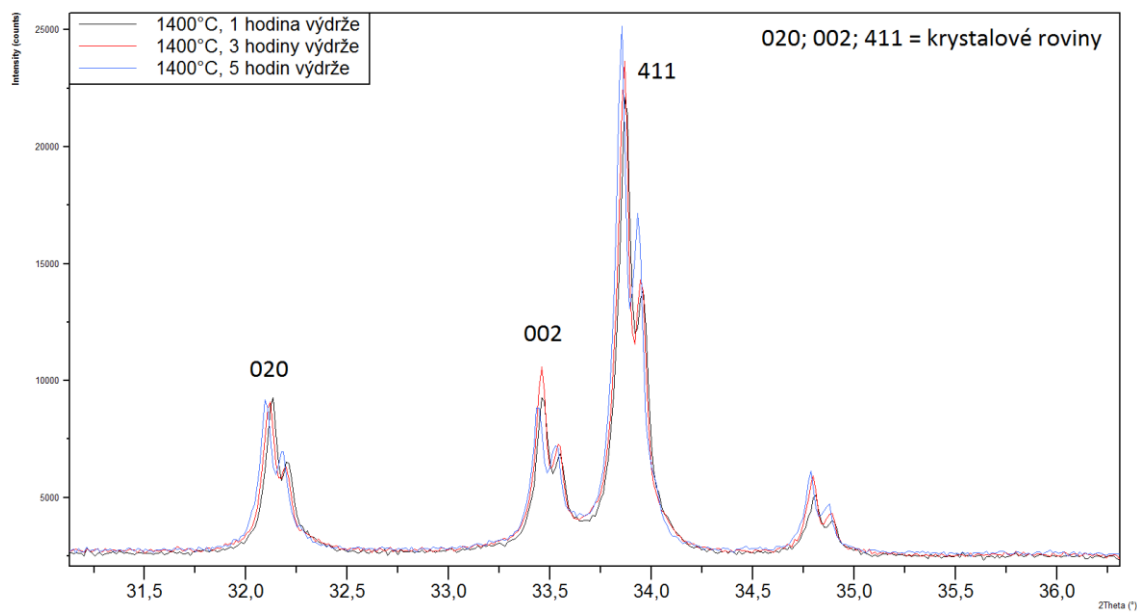
Obr. 19: Vyhodnocení XRD – výpaly na 1350 °C



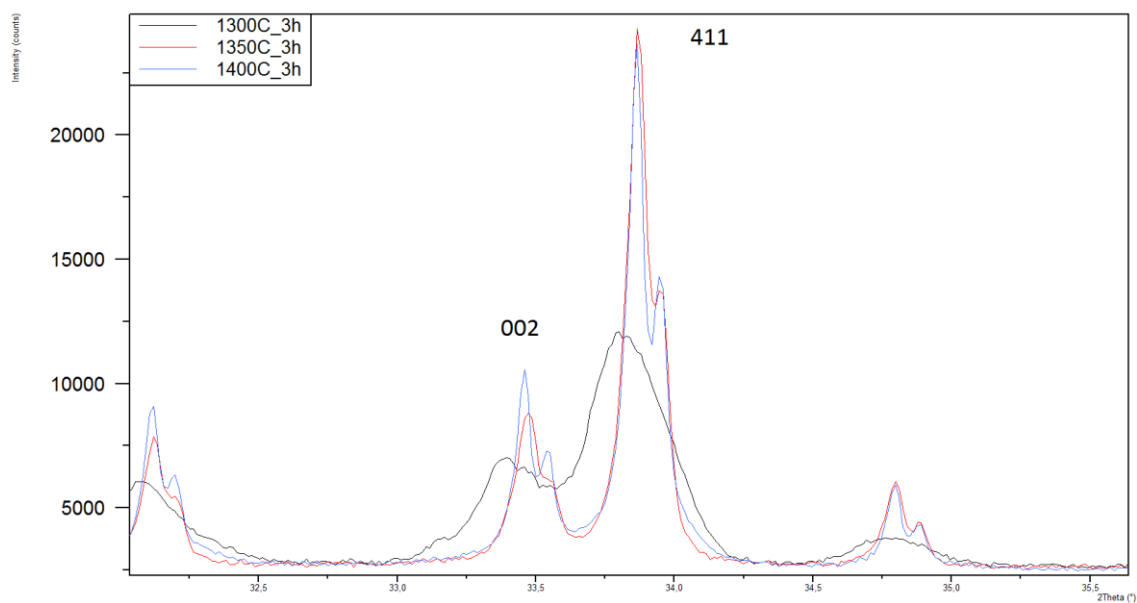
Obr. 20: Vliv délky výdrže na intenzitu, 1350 °C



Obr. 21: Vyhodnocení XRD – výpaly na 1400 °C



Obr. 22: Vliv délky výdrže na intenzitu, 1400 °C



Obr. 27: Vývoj krystalů v závislosti na teplotě výpalu

5.2 Výsledky výpočtu velikosti krystalů

Tab. 5: Hodnoty standardu LaB_6

Standard LaB_6		
Píky 2θ [°]	FWHM [°]	FWHM [rad]
48,00	0,06587	0,001149066
30,35	0,06430	0,001121678
10,00	0,08000	0,001395556

Tab. 6: Pološířky roviny 2 0 0 na $50,4^\circ$ difraktogramu

FWHM [RAD]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	0,007501	0,009769	0,005949
1350 °C	0,001465	0,001715	0,001457
1400 °C	0,001378	0,00171	0,001326

Tab. 7: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 2 0 0

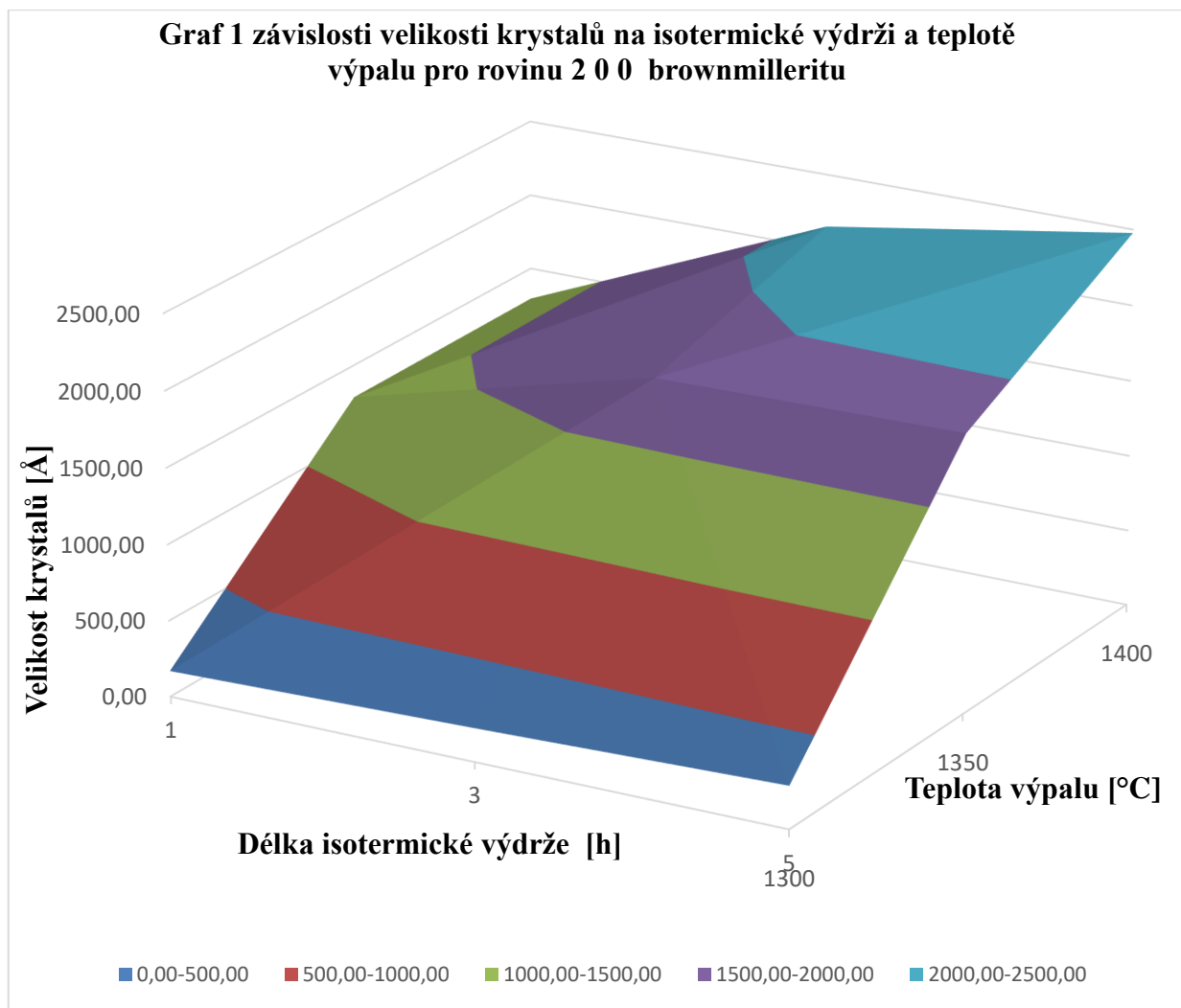
FWHM [Å]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	218,38	167,69	275,38
1350 °C	1117,91	955,28	1124,60
1400 °C	1188,66	958,21	1235,58

Tab. 8: Data po korekci na přístrojové rozšíření

FWHM [RAD]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	0,007413	0,009701074	0,00583652
1350 °C	0,000909	0,001272851	0,00089519
1400 °C	0,000761	0,001265792	0,000661313

Tab.9 : Velikost krystalů po korekci

FWHM [Å]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	168,86	220,99	280,67
1350 °C	1286,96	1801,48	1829,90
1400 °C	1294,14	2153,10	2477,06



Tab. 10: *Pološířky roviny 4 1 1*

FWHM [RAD]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	0,006524	0,005181	0,004448
1350 °C	0,001567	0,001378	0,0013
1400 °C	0,001322	0,00124	0,001165

Tab. 11: *Velikost krystalitů před korekcí v rovině 4 1 1*

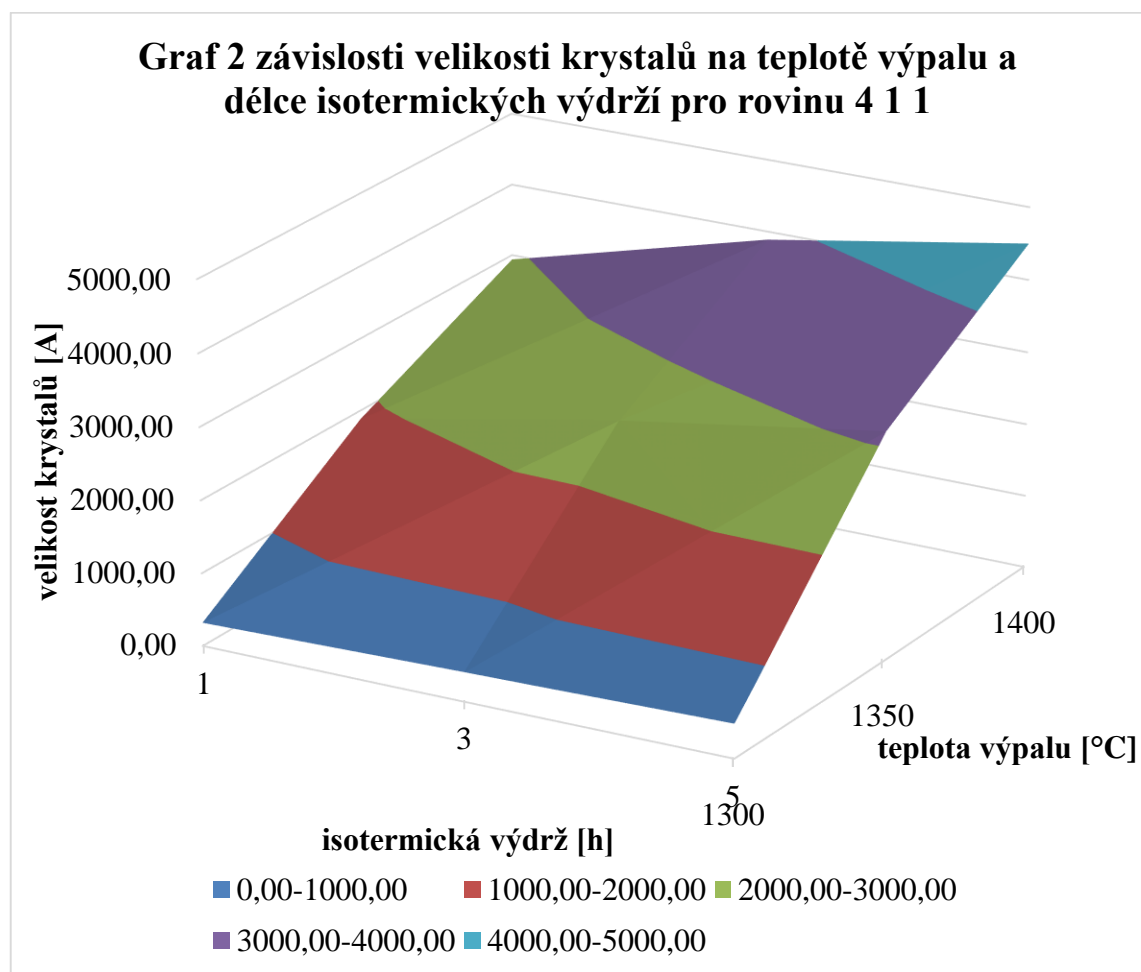
FWHM [Å]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	315,33	397,08	462,48
1350 °C	1313,28	1492,82	1582,99
1400 °C	1555,84	1658,69	1765,46

Tab. 12: Data po korekci na přístrojové rozšíření 4 1 1

FWHM [RAD]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	0,006427077	0,005058	0,004305
1350 °C	0,001093525	0,000801	0,000656
1400 °C	0,000700205	0,000529	0,000316

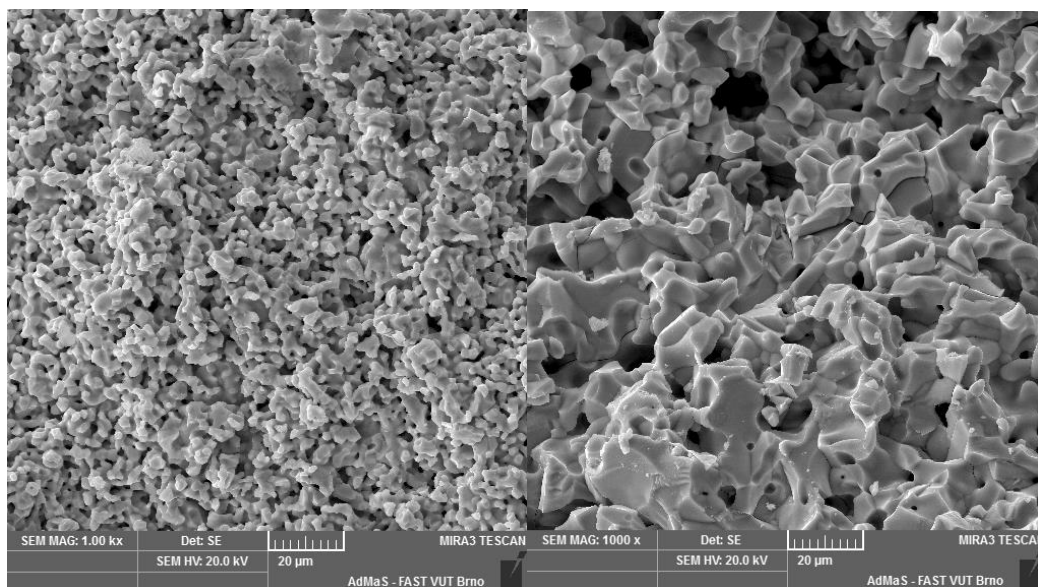
Tab. 13: Velikost krystalů po korekci 4 1 1

FWHM [Å]	1 hodina	3 hodiny	5 hodin
1300 °C	320,09	406,73	477,93
1350 °C	1881,32	2569,53	3134,29
1400 °C	2938,10	3886,61	4500,00

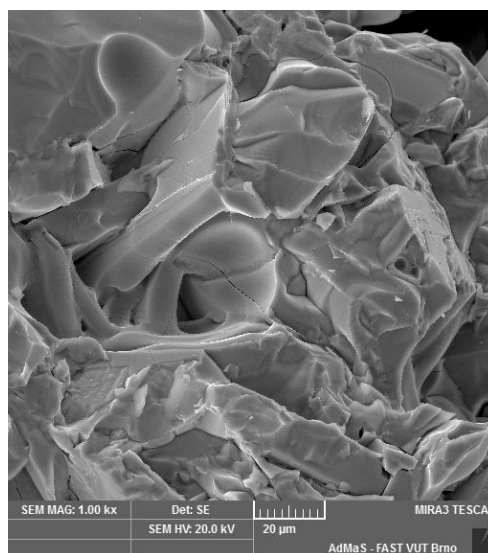


5.3 Výsledky REM

REM bylo provedeno na třech vzorcích (1300 °C/3 h; 1350 °C/3 h; 1400 °C/3 h) brownmilleritu, které byly zkoumány pod různými zvětšeními. Pro ilustraci krystalické struktury v závislosti na teplotě výpalu byly vybrány snímky se zvětšením 1000x.

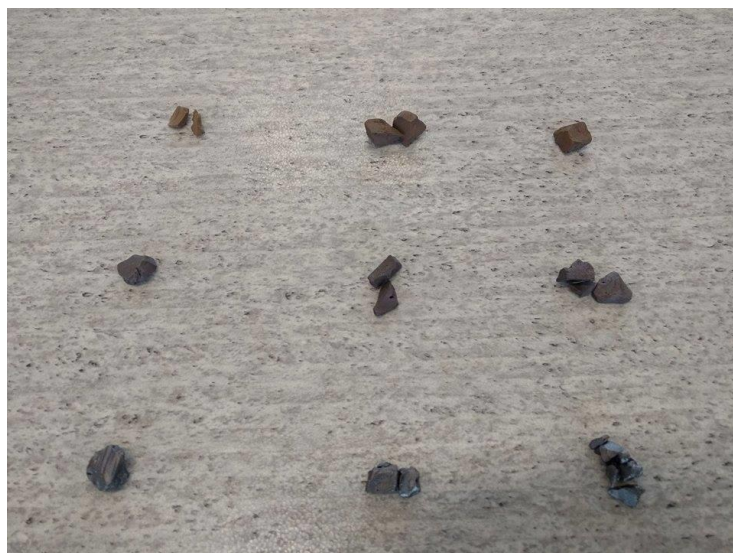


Obr. 23: Vzorek 1300°C/ 3 hodiny zvětšený 1000x **Obr. 24:** Vzorek 1350°C/ 3 hodiny zvětšený 1000x



Obr. 25: Vzorek 1400 °C/ 3 hodiny zvětšený 1000x

Na obrázcích 23 – 25 vidíme postup vývoje krystalické struktury brownmilleritův závislosti na teplotě výpalu. Po 1300°C je krystalická struktura relativně jemná s drobnými krystalky. Vrcholu vývoje dosáhla struktura při teplotě 1350°C, kde vidíme pěkné velké krystality. Při výpalu na 1400°C je už povrch látky spíše slinutý.



Obr. 26: *Výsledky 9 výpalových režimů*

Na obrázku vidíme v horní řadě brownmillerit vypálený na 1300°C/1/3/5 hodin isothermické výdrže. V druhé řadě pak výpaly na 1350°C/1/3/5 hodin. V poslední řadě najdeme vzorky z výpalu na 1400°C /1/3/5 hodin. Z obrázku jsou patrné barevné rozdíly mezi vzorky. Vzorky 1, 2, 3 mají barvu hnědou až rezavou, zatímco vzorky 4 až 9 mají barvu šedou až černou. U vzorků 7, 8, 9 můžeme dále pozorovat větší množství lesku, který je intenzivnější s delší dobou isothermické výdrže. Důvod pro lesk brownmilleritu po výpalu na 1400°C můžeme pozorovat na obrázku 25, kde jde jasně vidět jednotnější charakter jeho povrchu.

6 Diskuze výsledků

Již při prvním výpalu na teplotu 1300°C se nám téměř podařilo získat čistou fázi brownmilleritu ve formě C_4AF . Výsledky rentgenové difrakční analýzy ukázaly, že se ve vzorku vyskytuje ještě jiný minerál z rodiny brownmilleritů s chemickým složením $Ca_{12}Al_{14}O_{32}$. Výpalem na 1350°C jsme se tohoto minerálu zbavili úplně a syntéza čisté fáze C_4AF tím byla úspěšná. Pomocí XRD byl dále sledován vývoj krystalitů ve vzorcích pomocí hodnoty FWHM (Full Width Half Maximum/Plná šířka v polovině maxima píku). Na obrázku 27 je jasně vidět rozdíl ve vývoji krystalitů v závislosti na teplotě výpalu. U roviny 0 0 2 můžeme při teplotě 1300°C (černá část difraktogramu) vidět, že píky jsou difúzní, rozložené a s nízkou intenzitou. Lepší vývoj krystalitů je spojen s úzkými a vysokými píky. Takové pozorujeme u výpalových teplot 1350°C a 1400°C. Mezi výpalem 1300°C a 1350°C je rozdíl výrazně větší, než mezi 1350°C a 1400°C.

Ani u delších isothermických výdrží nelze pozorovat velkou změnu ve vývoji krystalitů. U teploty 1400°C spíše dochází ke slinutí krystalové struktury.

V tabulce 9 jsou finální hodnoty velikostí krystalitů pro rovinu 2 0 0 v angströmech [Å] ($10 \text{ Å} = 1 \text{ nm}$). Největší krystality mají 183 nm pro teplotu 1350°C a isotherm. výdrž 5 hodin. Po třech hodinách dosáhly krystality hodnoty 180 nm. Nárůst 0,3 nm za 2 další hodiny isotherm. výdrže je značně nevýhodný. U teploty 1400°C jsme došli k hodnotám 215,3 – 247,7 nm. Hodnoty nad 200 nm (2000 Å) bychom ale měli brát s rezervou, protože se blížíme k limitům metody a přístrojovému rozšíření.

7 Závěr

Cílem bakalářské práce byla syntéza čistého Brownmilleritu a sledování dopadu technologie mletí na krystalickou strukturu. Z důvodu předchozích neúspěšných pokusů o syntézu čistého brownmilleritu se práce zaměřila na optimalizaci výrobního procesu a ověření čistoty. K neúspěchu došlo při pokusech o syntézu C_4AF pomocí metody Wesselský – Jensen a to hlavně kvůli zvoleným surovinám a pálicímu režimu. Dříve byl použit oxid železitý s čistotou 96 – 98 %, který trpěl na nedostatečnou reaktivitu při výpalu. Proto byla tato složka surovinové moučky nahrazena červeným pigmentem (oxid železitý s čistotou 99,8 %). Zároveň byl kladen velký důraz na preciznost již v ranném stádiu přípravy surovinové moučky. Upustilo se od lisování tablet a místo toho se použili po vysušení samovolně vznikající hrudky, které byly bez hutnění uloženy do platinových kelímků. Další změna výrobního procesu spočívala v technologii výpalu. Z důvodu potřeby nalezení nejlepšího a nejvýhodnějšího způsobu výpalu bylo vyzkoušeno devět různých výpalových režimů. Po přezkoumání výsledků XRD analýzy a rastrovacího elektronového snímkování se jako nejvhodnější jeví výpal na teplotu 1350 °C (s nárůstem teplot 8 °C / minutu) s isothermickou výdrží 3 hodiny. Takto pálené vzorky brownmilleritu se v XRD analýze projeví jako požadovaná čistá fáze C_4AF . Výpal na vyšší teploty a výdrže byl tedy zbytečný. Při nižší teplotě se v minerálu stále vyskytovaly nečistoty ve formě $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$. Zároveň se tento režim výpalu vyznačoval dobrým vývojem krystalické struktury, což nám prokázalo rastrovací elektronové snímkování. Kvůli časové náročnosti výpalových režimů a kapacitním omezením laboratorní pece byla experimentální část bakalářské práce ukončena její první částí.

8 Zdroje

- [1] HEWLETT, Peter. (2003). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4.
- [2] HLAVÁČ, J. (1988). *Základy technologie silikátů* (druhé vydání). Praha, Bratislava: SNTL – Nakladatelství technické literatury a ALFA, vydavatelství technické literatury.
- [3] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [4] FRIDRICHOVÁ, M. (2015). *Maltoviny II-prednášky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně.
- [5] COURTIAL, M., NOIRFONTAINE, M.N., DUNSTETTER, F., GASECKI, G. (2003). Polymorphism of Tricalcium Silicate in Portland cement : A fast visual identification of structure and superstructure. *Powder Diffraction* [online]. 2003. Vol. 18, no. 1.
- [6] BROTHÁNKOVÁ, A. *Vliv oxidu barnatého na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 80 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [7] CHATTERJEE, A. (1996). High Belite Cements—Present Status and Future Technological Options: Part I. *Cement and Concrete Research*, 26, 1213-1225.
- [8] *Reactive belite stabilization mechanism by boron-bearing dopants*
- [9] MAGRLA, Radek. *Modifikace vlastností portlandských cementů orientovaná na snížení emisí CO₂*. Brno, 2013. 114.. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [10] Bc. Lenka Červinková *Sledování melitelnosti slínkových minerálů*. Brno, 2016. 100 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [11] BALÁŽ, Peter. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering SpringerVerlag Berlin Heidelberg*, 2008, 414 s. ISBN: 978-3-540-74854-0
- [12] *Retsch: Solutions in Milling & Sieving* [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.retsch.com/products/milling/>
- [13] KRÍŽ, David. *Úvod do krystalografie a strukturní analýzy*. Diplomová práce [online]. Praha: Czech and Slovak Crystallographic Association – CSCA, 2000. [Cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/krystalografie>

- [14] LACH, V., DAŇKOVÁ, M. (1991). *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. Brno : VUT Brno. ISBN 8021403098.
- [15] Simona Ravaszová *Studie vlivu mlecího procesu na vlastnosti alitu*. Brno, 2016. 51 s., 1 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [16] KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. X - Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. [online]. P. 695. [cit.2016-5-12]. Dostupné z : <http://tocs.ulb-tu-darmstadt.de/95887040.pdf>
- [17] STEJKORA, J.(2009). *Studium organických molekulárních látek pomocí rentgenového záření*. Bakalářská práce
- [18] XRD: *Quantitative Phase Analysis* [online]. [cit. 2017-01-07]. Dostupné z: <http://www.xrd.us/services/quantification.htm>
- [19] SCHERRER, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen: Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse.
- [20] PATTERSON, A.L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. Phys. Rev. 1939. Vol. 56.
- [21] SLAVÍČEK, K. (2015). Vliv teploty a izotermních výdrží na rekrytalizaci hydroxylapatitu a fázové složení recentních kostí. Diplomová práce.
- [22] WILLIAMSON, G.K., HALL, W.H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metallurgica[online]. 1953. Vol. 1, no. 1. [cit.2016-5-12]. Dostupné z : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616053900066>
- [23] SAOUT, Le, GWENN, KOCABA W., SCRIVENER. (2010). Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010. Vol. 41, no. 2. [cit.2016-5-12].
- [24] WEIRICH, Th.E., WINTERER, M., SEIFRIED, S. (2000). Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂. *Ultramicroscopy* [online]. 2000. Vol. 81, no. 3-4. [cit.2016-5-12].